

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Estructura cristalina del hidroxicromato de zinc y potasio :
estudio sobre hidroxiseleniatos mixtos del tipo
 $M(I)Ma(II)(OH)(SeO_4)2 \cdot H_2O$, con $M(I)=Na, K$ y $M(II)=Co,$
 Ni, Cu, Zn**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Dolores Cantero Alarcón

DIRECTOR:

Oscar García Martínez

Madrid, 2015

T1
546
CAN

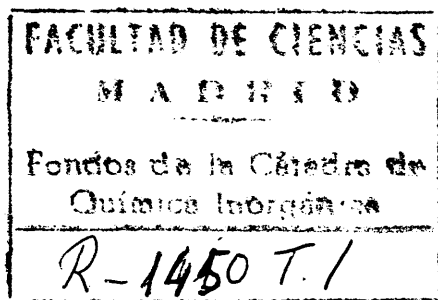
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

616334462
136310840

ESTRUCTURA CRISTALINA DEL HIDROXICROMATO DE ZINC Y POTASIO.
ESTUDIO SOBRE HIDROXISELENIATOS MIXTOS DEL TIPO :

$M(I)M_2(II)(OH)(SeO_4)_2 \cdot H_2O$; con $M(I) = Na, K$ y $M(II) = Co, Ni, Cu, Zn$.



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
BIBLIOTECA

POR

DOLORES CANTERO ALARCON

MEMORIA PRESENTADA PARA ASPIRAR AL
GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMI-
CAS.

MADRID, SEPTIEMBRE DE 1975.

Mi agradecimiento a todos aquellos que colaboraron para que este trabajo se llevara a cabo:

Madrid: Al Profesor Dr. D. Enrique Gutierrez Rios, Director del Instituto de Química Inorgánica "ELHUYAR" del C.S.I.C.

Al Dr. D. Oscar García Martínez, Director de esta Tesis.

Zürich: Al Profesor Dr. D. H. R. Oswald, Director del Instituto de Química Inorgánica de la Universidad Cantonal.

Al Dr. E. Dubler por su ayuda en la resolución estructural.

Al Dr. P. Korber por su continuo asesoramiento y ayuda a lo largo de todo el trabajo.

INDICE GENERAL

	Página
I. INTRODUCCION	7
II. METODOS DE PREPARACION	11
II.1.- Preparación del compuesto $K Zn_2(OH)(CrO_4)_2 \cdot H_2O$ como polvo microcristalino	13
II.2.- Obtención de monocristales de $K Zn_2(OH)(CrO_4)_2 \cdot H_2O$	14
II.3.- Preparación de hidroxiselenuatos mixtos	20
II.3.1.- Preparación de sales neutras	20
II.3.2.- Preparación de los compuestos:	
$K Co_2(OH)(SeO_4)_2 \cdot H_2O$	
$Na Ni_2(OH)(SeO_4)_2 \cdot H_2O$	
$K Ni_2(OH)(SeO_4)_2 \cdot H_2O$	
$Na Cu_2(OH)(SeO_4)_2 \cdot H_2O$	
$K Cu_2(OH)(SeO_4)_2 \cdot H_2O$	
$Na Zn_2(OH)(SeO_4)_2 \cdot H_2O$	
$K Zn_2(OH)(SeO_4)_2 \cdot H_2O$	22
III. ESTRUCTURA CRISTALINA DE $K Zn_2(OH)(CrO_4)_2 \cdot H_2O$	23
III.1.- Generalidades sobre la determinación estructural.	25
III.1.1.- Colección de datos	25
III.1.2.- Intensidades integradas y correcciones..	26
III.1.3.- Cálculo de los factores de estructura...	30
III.1.4.- Síntesis de Fourier y Patterson.....	33
III.1.5.- Refinamiento de una estructura	36
III.2.- Morfología del cristal de $K Zn_2(OH)(CrO_4)_2 \cdot H_2O$..	30
III.3.- Simetría, grupo espacial y constantes de la malla elemental	42
III.4.- Determinación de la estructura	46
III.5.- Descripción de la estructura	54
III.6.- Verificación de la estructura	60

IV. DATOS SOBRE LOS HIDROXISELENIATOS DE FORMULA GENERAL :

M (I) M_2 (II) (OH) $(SeO_4)_2 \cdot H_2O$; M (I) = Na, K;

M (II) = Co, Ni, Cu, Zn 75

IV.1.- Generalidades 77

IV.2.- Caracterización roentgenográfica 78

IV.2.1.- $K Co_2(OH) (SeO_4)_2 \cdot H_2O$ 79

IV.2.2.- $NaNi_2(OH) (SeO_4)_2 \cdot H_2O$ 82

IV.2.3.- $K Ni_2(OH)(SeO_4)_2 \cdot H_2O$ 85

IV.2.4.- $NaCu_2(OH) (SeO_4)_2 \cdot H_2O$ 88

IV.2.5.- $K Cu_2(OH) (SeO_4)_2 \cdot H_2O$ 91

IV.2.6.- $NaZn_2(OH) (SeO_4)_2 \cdot H_2O$ 95

IV.2.7.- $K Zn_2(OH) (SeO_4)_2 \cdot H_2O$ 98

IV.2.8.- $K Zn_2(OH) (CrO_4)_2 \cdot H_2O$ 101

V. CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO 109

V.1.- Vibraciones debidas a los grupos OH y al H_2O 111

V.2.- Vibraciones debidas al ión seleniato 116

V.3.- Experimental 117

V.4.- Vibraciones de $K Zn_2(OH) (CrO_4)_2 \cdot H_2O$ en la región
3.000 - 3.600 cm^{-1} 118

V.5.- Espectro de infrarrojo de $Na Cu_2(OH) (Se O_4)_2 \cdot H_2O$ 119

V.6.- Espectro de infrarrojo de $K Cu_2(OH) (Se O_4)_2 \cdot$
 H_2O 124

V.7.- Espectro de infrarrojo de $K Co_2(OH) (Se O_4)_2 \cdot$
 H_2O 126

V.8.- Espectro de infrarrojo de $Na Ni_2(OH) (Se O_4)_2 \cdot$
 H_2O 128

V.9.- Espectro de infrarrojo de $K Ni_2(OH) (Se O_4)_2 \cdot$
 H_2O 130

	Página
VI. DESCOMPOSICION TERMICA	133
VI.1.- Experimental	136
VI.2.- Descomposición térmica de $K Zn_2 (OH) (CrO_4)_2 \cdot H_2O$.	137
VI.3.- Descomposición térmica de $K Zn_2 (OH) (SeO_4)_2 \cdot H_2O$.	143
VI.4.- Estudio térmico de $K Cu_2(OH) (SeO_4)_2 \cdot H_2O$	149
VI.5.- Descomposición térmica de $K Ni_2(OH)(SeO_4)_2 \cdot H_2O$...	155
VI.6.- Descomposición térmica de $K Co_2(OH)(SeO_4)_2 \cdot H_2O$...	159
VII. ANALISIS QUIMICOS	163
VIII. RESUMEN Y CONCLUSIONES	169
IX. BIBLIOGRAFIA	175

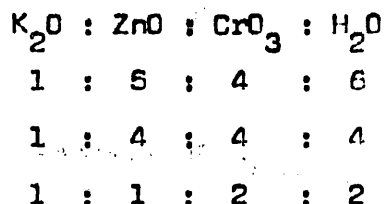
I. INTRODUCCION

I. INTRODUCCION.

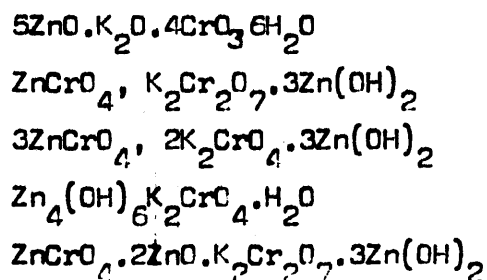
La importancia de los hidroxidocromatos, dentro del contexto general de sales básicas, es debida al uso que, como pigmentos anticorrosivos, han tenido dichas sales. Durante la Segunda Guerra mundial, se patentaron muchos de ellos en E.E.U.U. y se emplearon masivamente, sobre todo en pinturas de barcos.

Las primeras referencias de este pigmento se sitúan en el siglo pasado. Así, en 1888 Guignet (1) dió un método para preparar un cromato básico de zinc por reacción del óxido de zinc con dicromato potásico, sin que su trabajo aportara ningún dato de interés científico.

A primeros de siglo, Gröger (2) dió a conocer, además de diferentes hidroxidocromatos de zinc, algunos hidroxidocromatos de zinc y potasio con las siguientes proporciones molares:

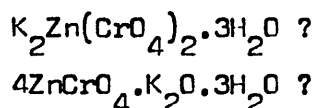


En un trabajo aparecido en 1917 sobre la importancia de cromatos de zinc en la fabricación de pinturas inorgánicas, Lauenz Bock (3) hace una comparación entre gran número de estas sales básicas conocidas hasta el momento. De las referentes a hidroxidocromatos de zinc y potasio, da, como conocidas, las siguientes composiciones:



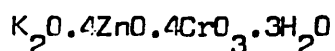
En cuanto al proceso electroquímico de cómo actúa el "amarillo de zinc" como pigmento anticorrosivo también se dan numerosas teorías, y no será objeto de este trabajo dilucidar el mecanismo de ese proceso en una serie de compuestos que, en su mayor parte, han sido sustituidos en la actualidad por otro tipo de pinturas.

Los primeros datos de un estudio roentgenográfico en el "amarillo de zinc" fueron dados por De Wolff (20), que asignó una malla monoclinica sobre diagrama de polvo a un compuesto formulado como:



Cord y al. (21) confirmaron la misma malla elemental para el compuesto $K_2O \cdot 4ZnCrO_4 \cdot 3H_2O$. Hasta el momento no se ha llevado a cabo ninguna resolución estructural sobre este hidroxidromato de zinc y potasio.

Se tratará, pues, poniendo el problema estructural en un primer plano de este trabajo, de aumentar los conocimientos sobre el ya expuesto "amarillo de zinc":



y de otras sales básicas relacionadas estructuralmente con él. Para ello seguiremos el camino siguiente:

En una primera parte se orientará este trabajo hacia la preparación de monocristales del "amarillo de zinc" bien creciéndolos a partir de polvo microcristalino, o bien por una síntesis directa de los mismos, sin los cuales no será posible una resolución estructural por cristal único. Además, intentaremos preparar algunos compuestos que pensamos de antemano pueden estar relacionados con el "amarillo de zinc", sustituyendo el ion cromato por

Otros autores (4, 5, 6, 7 y 8) han expuesto trabajos referentes a diversos métodos preparativos, dando las proporciones molares de los productos de partida con vistas a una selección de las cualidades que como pinturas tienen estos compuestos.

En 1931, Mellor (9) hizo una recopilación más completa, referente a estos hidroxicromatos y sus métodos preparativos.

Brizzolava y Rumbel (10) hacen un estudio analítico sobre el pigmento llamado "amarillo de zinc" y dan, como fórmula para él: $K_2O \cdot 0.4ZnO \cdot 0.4CrO_3 \cdot 3H_2O$.

Los estudios se intensificaron de tal forma en los años 40 que saldría fuera de esta revisión bibliográfica enumerar todas las referencias aparecidas en revistas específicas sobre pinturas, y que describen métodos preparativos. Citemos como ejemplos: T.P. Brow (11), Gordon Inreduse (12), Erich Kenize (13), I.V. Riskin y al. (14), J.H. van der Meulen (15), A.E. van Wirt y B.E. Lahor (16), O.F. Tarr y M. Darrin (17).

En 1955 Coole y Le Brocq (18) hicieron un estudio sistemático de la interacción del hidróxido de potasio con el dicromato de zinc, dando la composición de diferentes hidroxicromatos en función de las concentraciones molares de reactivos y del pH de la solución.

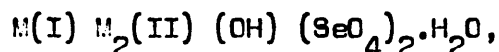
Nortz y Rabaté (19), basándose en medidas de susceptibilidades magnéticas, asignaron al zinc una configuración tetraédrica en el compuesto $4CrO_3 \cdot 4ZnO \cdot K_2O \cdot 3H_2O$, ya conocido.

Creemos que algunos de los compuestos empleados en la industria de pinturas no eran estequiométricos y, de ahí, las innumerables fórmulas propuestas.

el correspondiente ion seleniato y variando el catión divalente de transición.

Se intentará, una vez resuelta la estructura, ver si existe relación entre ésta y la estructura tipo C 6, de la que, según Feitknecht (22), pueden considerarse derivadas muchas de las existentes sales básicas, por sustitución ordenada de grupos OH del hidróxido del metal divalente, del que proceden, por aniones del tipo $\text{CO}_3^{=}$, NO_3^- , Cl^- ó $\text{CrO}_4^{=}$. Relaciones de este tipo han sido encontradas con anterioridad por Oswald (23, 24).

Se tratará, después de hacer un estudio por rayos X, de los compuestos obtenidos del tipo:



siendo $\text{M(I)} = \text{K, Na.}$ y $\text{M(II)} = \text{Co, Ni, Cu, Zn,}$ comparando las propiedades estructurales de estos compuestos con las del "amarillo de zinc".

El estudio de los espectros de infrarrojo de estos compuestos, muy especialmente en las zonas de vibraciones de valencia del agua y de los grupos OH, nos dará información adicional sobre los enlaces del hidrógeno en estos compuestos, y compararemos las distancias deducidas de los espectros de infrarrojo con las calculadas de la resolución estructural.

Finalmente, un estudio de la descomposición térmica de estos compuestos nos aportará datos sobre la estabilidad térmica de los mismos, a la vez que intentaremos poner de manifiesto las nuevas fases que puedan encontrarse en el curso de sus degradaciones térmicas.

II. METODOS DE PREPARACION

II.1.- OBTENCION DE $K_2Zn_2(OH)(CrO_4)_2 \cdot H_2O$ COMO POLVO MICROCRISTALINO

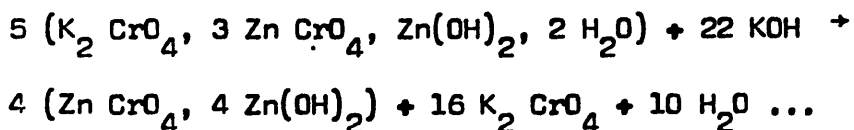
Todos los métodos descritos en la bibliografía para la preparación del $K_2Zn_2(OH)(CrO_4)_2 \cdot H_2O$ son una variación de los métodos industriales para la obtención de este pigmento anticorrosivo conocido como "amarillo de Zinc".

Coole y Le Brocq (18) hicieron un estudio de la interacción entre el dicromato de zinc, preparado por adición de óxido de zinc a una solución normal de ácido crómico (pH de la sal en solución 3.5), y el hidróxido potásico. El compuesto de fórmula $K_2CrO_4 \cdot 3ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)_2 \cdot 2H_2O$ se corresponde con la adición de tres equivalentes de base, por ocho equivalentes de ácido crómico.

La reacción de formación de este compuesto se puede expresar como:



La reacción es completa después de añadir 0.5 equivalentes de zinc a 0.872 equivalentes de base por equivalente de ácido crómico. A cantidades superiores de hidróxido tiene lugar la formación del tetroxicromato de zinc según:



La adición de nuevas cantidades de KOH al tetroxicromato provoca su descomposición en hidróxido de zinc y cromato potásico.

La precipitación se hizo a 60° C, y se mantuvo el precipitado a 90° C, durante varias horas, en contacto con las aguas madres. El pH final de la precipitación fue de 5.47. El precipitado, centrifugado, se lavó varias veces con agua destilada, con alcohol etílico y con acetona; se secó en estufa a 50° C. El producto, de color amarillo pálido, se presentó como polvo microcristalino.

II.2.- OBTENCION DE MONOCRISTALES DE $K Zn_2 (OH) (CrO_4)_2 \cdot H_2O$

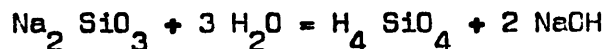
La obtención de monocristales, en sales básicas, resulta generalmente difícil, debido a la poca solubilidad que presentan estos compuestos en agua (0,07 % en el caso de nuestro hidroxidromato).

Los ensayos de crecimiento de cristales, calentando en tubo cerrado, a temperaturas inferiores a las de descomposición, una suspensión de sal básica, en polvo, con sus aguas madres, no dieron resultados positivos.

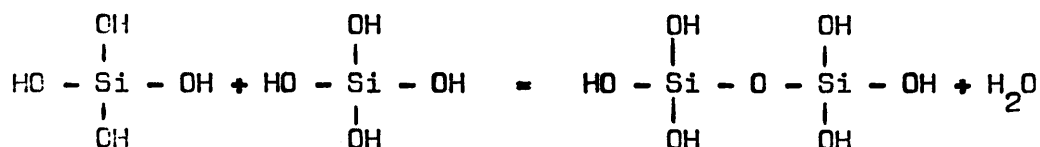
Se ensayaron otros métodos, como la difusión lenta de reactivos, que nos podrían llevar a la obtención de monocristales de tamaño adecuado para aplicarles las técnicas de difracción de Rayos X, y hacer posible un estudio estructural con cristal único.

Uno de estos ensayos, finalmente, se reveló como positivo, al verificar la reacción de síntesis en gel acuoso, obtenido por disolución de metasilicato sódico en agua. El producto, conocido como gel de sodio, de la casa Merck, era de densidad 1.35 gr. cm^{-3} .

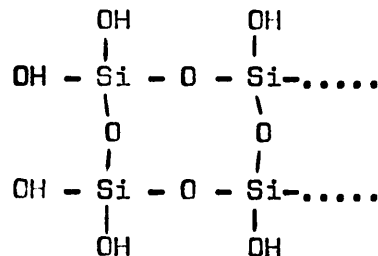
Se supone que cuando se disuelve metasilicato sódico en agua se produce ácido monosilícico, de acuerdo con el siguiente equilibrio dinámico:



y es admitido que el ácido monosilícico se polimeriza, liberando agua, según:

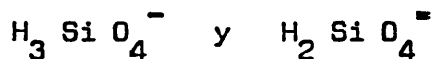


La polimerización continúa en las tres dimensiones del espacio según:



cuando la polimerización continúa, el agua se acumula en la superficie del gel. Este fenómeno se conoce con el nombre de "sinéresis". El tiempo requerido para la gelación es muy sensible al pH de la solución. Alexander (25) hace un estudio de esta variación por adición de ácido molíbdico al gel, pero el proceso de gelación puede depender también de propiedades mecánicas (26).

El mecanismo del proceso de gelación no es muy claro, pero los autores están de acuerdo en que, durante este proceso, se producen dos clases de iones:



Las cantidades relativas de éstos depende de los iones hidrógeno en la solución (pH).

En principio, el $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ es más reactivo y está favorecido a valores altos de pH, pero su carga, más alta, trae consigo un aumento gradual de la repulsión mutua.

El ión H_3SiO_4^- está favorecido por valores de pH moderadamente bajos, y se cree que es el causante de la formación inicial de largas cadenas de productos de polimerización.

En el curso de la reacción se forman cadenas en tre cruzadas, que contribuyen al aumento de la viscosidad, y marcan el final de la gelación. A valores altos de pH, la tendencia a la polimerización disminuye, y la formación de cadenas decrece.

El tiempo mínimo de gelación, en ausencia de otros reactivos, coincide con un valor en el pH de 8. Pero este va lor del pH para el tiempo de gelación mínimo, varía también con la temperatura. Alexander (27) admite que, a temperaturas cercanas a 2° C, la gelación se hace instantánea a un pH de alrededor de 6.

El proceso de gelación es irreversible a causa de la gran estabilidad entre los enlaces oxígeno - silíceo.

El crecimiento de cristales, en gel acuoso, es una técnica aplicable sobre todo para sustancias que poseen una so lubilidad muy pequeña en agua.

El gel común es conocido, como se ha dicho ante riormente, por poseer una alta viscosidad y por ser inerte. Y es gracias a esta viscosidad, que el gel ocasiona una disminución en el proceso de difusión de dos componentes en una reacción. Consecuencia de este mismo hecho es la disminución en la frecuencia de germinación (número de gérmenes).

Una condición esencial consiste en la inercia quí mica del gel, respecto a los demás componentes de la reacción; en nuestras experiencias, únicamente la alta concentración de iones sodio en el gel contribuyó en la composición química de los mono-cristales, fenómeno, que como se detallará más tarde, pudo ser eli

minado.

Aunque el tiempo de gelación mínimo está a un pH de 3 en ausencia de otros reactivos, como se expuso anteriormente, en nuestras condiciones el tiempo de gelación mínimo se encontraba a un pH de aproximadamente 6, a temperatura ambiente. Este valor de pH coincidía con el pH alrededor del cual se deseaban efectuar las experiencias de obtención de monocristales; de ahí que en esa zona las experiencias tuvieron que hacerse lo más rápidamente posible, a fin de no conseguir una gelación antes de llevar la solución al pH deseado.

Las experiencias, en gel de sodio, fuertemente alcalino, y a densidades comprendidas entre 1.02 gr. cm^{-3} y 1.07 gr. cm^{-3} , se efectuaron añadiendo, con agitación constante, óxido de cromo (VI) sólido (calidad Merck) al gel, hasta descender el pH a 1. A continuación se añadió óxido de zinc, sólido, a la solución clara que contenía el óxido crómico; el pH subió así hasta 3.5. Se filtró el gel, a fin de eliminar posibles partículas de óxido de zinc, no disuelto. Controlando el pH, se aumentó éste gradualmente por adición de nuevas cantidades de gel, de densidades iguales a las primitivas, llevando la solución a pH 4, 4.5, 5, 5.5, y 6. Cada uno de estos preparados se pasaron a tubos de ensayo y se dejaron gelificar 48 horas, al cabo de las cuales se añadió sobre ellos una solución 0.4 M de hidróxido potásico.

Aparte de ser necesaria para la precipitación de la sal básica una solución 0.4 M en hidróxido, nosotros hemos evitado así el fenómeno por el cual los geles de silicatos ordinarios, al igual que otros geles de carácter orgánico, son destruidos con soluciones de hidróxido sódico o potásico concentradas.

Al cabo de varias semanas se observaron, en los

tubos de ensayo, pequeños cristales que aumentaban de tamaño al aproximarse hacia el fondo.

Observados al microscopio óptico, presentaban, al aumentar de tamaño, asociaciones en forma de estrella, perdiendo su individualidad al descender por el tubo de reacción.

La caracterización roentgenográfica mostró al lado de la fase $KZn_2(OH)(CrO_4)_2 \cdot H_2O$ otra fase, estructuralmente muy parecida, que nos hizo pensar estar en presencia de la correspondiente sustancia isoestructural de sodio. Una posterior síntesis de esta última confirmó nuestra teoría de que la alta concentración de iones sodio, presentes en el gel, era suficiente para formar el compuesto sódico.

A fin de evitar, en lo posible, el factor de nucleaciones en el gel, éste fué filtrado. Asimismo fué sustituido el gel de sodio por el correspondiente gel de potasio (suministrado por la firma Prolabo) para eliminar la mezcla de fases. Se aisló finalmente la fase pura correspondiente a la sal potásica. Los cristales se presentaban al microscopio como amarillos claros, transparentes y de dimensiones medias $0.1 \times 0.08 \times 0.3 \text{ mm}^3$.

El pH óptimo para la obtención de estos monocristales está entre 5.8 y 6, y la densidad óptima del gel de potasio es de $1.06 \text{ gra. cm}^{-3}$.

II.3.- PREPARACION DE HIDROXISELENIATOS MIXTOS

II.3.1.- Preparación de sales neutras

Puesto que tanto los seleniatos neutros alcalinos, como los seleniatos de metales divalentes hidratados, no son expedidos por casas comerciales, expondremos aquí, en forma muy resumida, algunos métodos que hemos seguido para sus obtenciones.

Preparación de seleniatos alcalinos

Los seleniatos neutros alcalinos, $M_2 (I) SeO_4$, fueron preparados por adición de los carbonatos alcalinos correspondientes a una solución de ácido selénico de densidad 1.4 gr. cm^{-3} (28) (29).

Los cristales obtenidos fueron recristalizados de su solución acuosa, e identificados roentgenográficamente como $K_2 SeO_4$ y $Na_2 SeO_4$ (30) y (31).

Seleniatos neutros divalentes

Los seleniatos $M (II) Se O_4 \cdot x H_2O$ fueron preparados, para las sales de cobalto, níquel y zinc, por adición de los correspondientes carbonatos básicos (firma comercial Merck) a una solución de ácido selénico, hasta pH alrededor de 3.7 y recristalizados posteriormente por evaporación lenta de sus soluciones acuosas (28).

Los cristales de seleniato de cobre, pentahidratado, se obtuvieron disolviendo óxido de cobre en ácido selénico (32).

Los seleniados obtenidos fueron identificados co

mo:

$\text{Co SeO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ de color rosa fuerte (33).

$\text{Ni SeO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ de color verde (34).

$\text{Cu SeO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ de color azul (35).

$\text{Zn SeO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ cristales blancos transparentes (36).

II.3.2.- Preparación de hidroxiseleniatos del tipo $M(I)M_2(II)(OH)$
 $(SeO_4)_2 \cdot H_2O$

$M(I) = Na, K; M(II) = Co, Ni, Cu, Zn.$

Las sales básicas de zinc y cobalto, se obtuvieron por síntesis hidrotermal, entre 90 y 120° C, calentando a reflujo, durante 48 horas, soluciones equimoleculares (1.5 M) de los seleniatos alcalinos y del metal divalente correspondientes. A fin de evitar fenómenos de oxidación, se pasó corriente de nitrógeno durante la síntesis.

Las sales de cobre se obtuvieron de forma análoga a las anteriores, adicionando, además, un 20 % del hidróxido alcalino 0.4 M, de la cantidad teórica necesaria para la precipitación completa del hidróxido de cobre.

Las sales básicas de níquel se sintetizaron análogamente a las de cobre. El diagrama de rayos X del compuesto de sodio presentaba líneas muy difusas debido a su baja cristalinidad, poniendo de manifiesto un aspecto gelatinoso; una buena cristalinidad se obtuvo después de calentar a 180° C, en tubo cerrado, una suspensión de la sal básica en sus aguas madres durante cinco días.

Todos los compuestos se lavaron brevemente con agua destilada, alcohol etílico y acetona, dejándose secar a vacío sobre cal sodada.

III. ESTRUCTURA CRISTALINA DE $KZn_2(OH)(CrO_4)_2 \cdot H_2O$

III.1.- GENERALIDADES SOBRE LA DETERMINACION ESTRUCTURAL

III.1.1.- Colección de Datos

De los métodos usuales para la colección de datos, el más moderno de ellos es el que efectúa las medidas de intensidades con un difractómetro automático de cuatro círculos. Todas las consideraciones, que serán expuestas en las generalidades, sobre la determinación estructural, estarán basadas en el uso de un difractómetro automático de cuatro círculos FACS - I, de la casa comercial Picker, con cristal móvil y contador móvil utilizando la radiación $K\alpha$ del molibdeno, y como monocromador grafito pirolítico 0 0 2.

Todos los cálculos de la determinación estructural que se referirán a continuación, están basados en el sistema de programación XRAY 67 (37), que fue ampliado y adaptado por Schwarzenbach (38) para el sistema de computación CDC 6400 - 6500 del centro de cálculo de la Escuela Politécnica Federal de Zurich (ETHZ).

Las intensidades fueron medidas por el método usual denominado "Scan ω -2 θ " (39). Por este método el cristal gira alrededor de ω , y el contador lo hace, a doble velocidad, alrededor de θ .

Las intensidades registradas se clasifican en observadas (Obs) y no observadas (no obs), de acuerdo con el siguiente criterio:

$$\begin{array}{ll} I > 2 \sigma(I) & \text{Obs.} \\ I < 2 \sigma(I) & \text{no Obs.} \end{array}$$

siendo $\sigma(I)$ la desviación standard de las intensidades.

III.1.2.- Intensidades integradas y correcciones

La recopilación de datos en la banda del difracto-
metro automático se pasa a intensidades integradas con ayuda del
subprograma FACSI; este programa toma además todo el resto de in-
formación memorizándola, como por ejemplo la longitud de onda de
la radiación utilizada, las constantes de la malla elemental, etc.
El cálculo de las intensidades integradas, así como sus desviacio-
nes standard, se hace aplicando la siguiente fórmula:

$$I = ATT (10 \text{ PEAK} + 5) - \{10(B_L + B_R) + 10\} \cdot \text{TIMRAT}$$

siendo:

ATT = Factor atenuante.

PEAK = Superficie total del pico.

B_L = Intensidad del fondo a la izquierda del pico.

B_R = Intensidad del fondo a la derecha del pico.

TIMRAT = Tiempo de medida de todo el pico dividido
por el tiempo de medida del fondo.

Puesto que la absorción del haz de rayos X dentro
del cristal, reduce la intensidad del haz que se difracta, hace fal-
ta una corrección de las intensidades. La cantidad de la absorción de-
pende de la densidad media electrónica y del camino recorrido por el
haz en el interior del cristal.

La disminución de la intensidad del haz se puede
expresar como:

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

donde:

I = intensidad del haz emergente.

I_0 = intensidad del haz incidente.

x = camino que recorre el haz en el cristal expresado en cms.

μ = coeficiente de absorción lineal que viene dado por:

$$\mu = \rho \sum_i g_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i$$

siendo:

ρ = densidad

g_i = el % en peso del átomo i

$\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i$ = coeficiente de absorción másico del átomo i que se encuentra tabulado, para cada átomo, en International Tables for X - ray Crystallography (40).

(el valor de μ para el $KZn_2(OH)(CrO_4)_2 \cdot H_2O$ es de 90 cm^{-1} , para la radiación $K \alpha$ del molibdeno).

El efecto de absorción, integrado sobre todo el cristal, es fácil de formular, pero el cálculo cuantitativo es complicado. Para hacer la corrección de una reflexión, hace falta calcular la absorción para cada recorrido infinitesimal, y hacer la integral aplicada a todo el cristal. El subprograma ORABS permite hacer una corrección suficientemente justa.

Normalmente se intenta tener un efecto de absorción lo más pequeño posible. Esto se consigue con la elección de un cristal pequeño, pero la disminución del tamaño del cristal trae consigo un aumento progresivo en el tiempo de medida, por lo que hay que buscar un tamaño óptimo. El elegir una radiación de gran poder de penetración, $K \alpha$ del molibdeno, es otro factor que disminuye

nuye la absorción de rayos X por un cristal.

La corrección de la absorción se efectúa con ayuda del programa DRABS; para emplear el mismo es necesario el conocimiento exacto de la morfología del cristal, dada por dimensiones, o índices de Miller de las caras.

En relación directa con el efecto de absorción está la extinción. La extinción, denominada primaria, es una absorción fuerte, para una reflexión, en las proximidades del ángulo de Bragg, (2θ), por difracciones múltiples. Hace disminuir la intensidad en la forma:

$$I \text{ prop. } |F|^n, \text{ donde } 1 < n < 2$$

Cuanto más perfecto es el cristal, más fuerte es la extinción primaria. Normalmente este efecto se elimina al estar compuesto un cristal real de una serie de mosaicos pequeños.

La extinción secundaria provoca una disminución muy fuerte de la intensidad para reflexiones con pequeño $\sin \theta / \lambda$. El haz primario está ya disminuido fuertemente en los primeros planos de reflexión, en una serie de planos reticulares. La extinción secundaria está en relación directa con el orden de los bloques de mosaicos, y, mientras más perfecto es este orden, más fuerte es la extinción secundaria. Las correcciones correspondientes a la extinción secundaria se hace al final del refinamiento de la estructura, con la ayuda de un factor determinado empíricamente para dicha corrección.

Con el programa INTENS se estudia el comportamiento de reflexiones standard de la recogida de datos, produciendo "una suma asimétrica única" compuesta por intensidades medias de reflexiones corregidas por absorción. Se hacen los cálculos siguien

tes:

- Calibración interna ("scaling"). Por esta calibración las desviaciones de las reflexiones standard se aproximan mediante diferentes rectas de regresión, que son utilizadas para hacer sufrir a las otras reflexiones una calibración interna.
- Al mismo tiempo, el programa calcula una desviación standard estimada (DSE) de las intensidades standard. La DSE se utiliza más tarde para la corrección de las desviaciones standard en las demás intensidades medidas.

Las reflexiones son seleccionadas según los valores de hkl crecientes. Las reflexiones equivalentes se ponen juntas y se hace la media de estas intensidades, las cuales son clasificadas en observadas (Obs) o no observadas (no Obs) de acuerdo con el criterio ya expuesto anteriormente.

III.1.3.- Cálculo de los Factores de estructuras

Si en la malla elemental existen N posiciones puntuales, con coordenadas x, y, z , el resultado final de la amplitud para la onda dispersa viene dado por:

$$F_{hkl} = \sum_{r=1}^N e^{2\pi i(hx_r + ky_r + lz_r)}$$

siendo:

F_{hkl} = el factor de estructura y $|F_{hkl}|$ el módulo del factor de estructura.

Si existen varios átomos hay que tener en cuenta las amplitudes de las ondas dispersas para dichos átomos:

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^N f_i \cdot e^{2\pi i(hx_r + ky_r + lz_r)}$$

siendo f_i el factor atómico.

Las intensidades de las radiaciones de rayos X dispersadas son proporcionales al cuadrado de los módulos de los factores de estructura, $I \propto |F_{hkl}|^2$. La reducción de datos debe conducir, después de las correcciones de las intensidades, a los $|F_{hkl}|$ ob que son, en último término, los valores necesarios para la determinación estructural.

La resolución de una estructura supone, pues, el conocimiento de los módulos de los factores de estructura referidos a una escala absoluta, puesto que al ser relativas las medidas de las intensidades, también serán relativos los factores de estructura que se derivan de ellas. El programa DATRON transforma por el camino habitual las intensidades corregidas en factores de estructura observadas, aplicando los factores de corrección de Lorentz y Polarización (39).

$$|F_{hkl}| = \sqrt{\frac{K \cdot I_{hkl}}{L \cdot p}}$$

siendo:

L = factor de Lorentz, que supone la corrección para la dispersión del haz de rayos X y depende del método de medida empleado. Para las medidas con difractómetro automático, según el método "2 θ -scan", el factor de Lorentz toma el valor: $L = 1/\sin \theta$.

P = factor de Polarización, que es independiente de la técnica de medida utilizada y es la corrección debida a la polarización parcial que sufre el haz de rayos X incidente, al pasar a través del cristal y que, al difractarse, se polariza. La intensidad, por este efecto, disminuye proporcionalmente a $\cos^2 2\theta$:

$$p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

K = factor de escala, debido a las dimensiones del cristal, intensidad del haz y otros factores. El valor absoluto de K es difícil de calcular, haciendo $K = 1$ resulta:

$$|F_{hkl}|_{rel} = K' |F_{obs}| = \sqrt{\frac{I_{hkl}}{L \cdot p}}$$

DATRON calcula, además, los factores atómicos para los diversos átomos en la malla elemental y para cada reflexión, como una función de $\sin \theta$. Los valores, tabulados (40), suponen para cada átomo esférico una función del tipo $\sin \theta / \lambda$.

Para la curva de dispersión de factores atómicos, se supone que los átomos están en estado estacionario, pero en un cristal real los átomos están sometidos a vibraciones, debido a la temperatura, de forma que dos de ellos cualesquiera, pertenecientes a la malla elemental, no se difractarán en fase, pues, debido a su movimiento, habrá momentos en que su separación no será múltiplo exacto de las dimensiones de la malla elemental, y el factor de estructura observado será menor que el calculado. La magnitud de la vibración depende de la temperatura, masa atómica y fortaleza del enlace entre los átomos:

$$f = f_0 \cdot e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2} \quad \text{donde } B = 8\pi^2 \overline{U^2}$$

siendo:

B = factor de temperatura de DEBYE - WALLER

$\overline{U^2}$ = amplitud de vibración cuadrática media.

El programa NORMSF permite una valoración del factor de escala y de los parámetros térmicos, a través del método descrito por Wilson (41), y calcula los factores de estructura "casinormalizados" como base para la determinación estadística de las fases (métodos directos).

Un test de Wilson (42), a partir de un estudio de la distribución estadística de intensidades, da información sobre la existencia o no existencia de un centro de simetría.

III.1.4.- Síntesis de Fourier y Patterson

Los datos obtenidos por difracción de rayos X dan información sobre los módulos de los factores de estructura, que son proporcionales a la raíz cuadrada de las intensidades; sin embargo, no tenemos información alguna sobre las fases de estos factores de estructura, necesarios para el cálculo de la distribución de densidades electrónicas de la síntesis de Fourier:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} \cdot e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}$$

donde F_{hkl} se puede también escribir como:

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot e^{i\alpha_{hkl}} \quad \text{siendo } \alpha \text{ el ángulo de fase.}$$

Por tanto, la dificultad de la síntesis de Fourier consiste en que no se puede medir el ángulo de fase, o bien el signo de F_{hkl} (para estructuras centrosimétricas). Esta es la razón por la cual la síntesis de Fourier no permite hacer una determinación directa de las posiciones atómicas. La síntesis de Fourier puede ser empleada únicamente para el control y refinamiento de una determinada estructura, o bien para la búsqueda de los átomos, a condición de que se conozcan ya las posiciones de algunos como, por ejemplo, la de los átomos pesados.

Las posiciones de los átomos pesados pueden ser determinadas por un método en que no se supone la medida del ángulo de fase, o el signo de F_{hkl} . Este método se llama síntesis de Patterson:

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F_{hkl}|^2 \cdot e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}$$

La síntesis de Patterson es una síntesis de Fourier, en la que los coeficientes son los cuadrados de los módulos de los factores de estructura.

Esta síntesis tiene algunas propiedades características:

$P(u, v, w)$ es un medio para obtener informaciones sobre vectores de distancia entre los átomos, de tal forma que un máximo de coordenadas (u, v, w) en el mapa de Patterson indica que existen en el cristal átomos de coordenadas

$$(x_1, y_1, z_1) \quad \text{y} \quad (x_2, y_2, z_2) \quad \text{tales que:}$$

$$u = x_1 - x_2$$

$$v = y_1 - y_2$$

$$w = z_1 - z_2$$

$P(u, v, w)$ contiene $N^2 - N$ picos por N átomos en la malla elemental.

$P(u, v, w)$ muestra, contrariamente a $\rho(x, y, z)$ una anchura más grande en los máximos de los picos.

El peso de $P(u, v, w)$ es proporcional al producto de los factores atómicos de estructura de los átomos, entre los cuales se encuentra el vector. Esto permite una determinación de las posiciones de los átomos pesados en la estructura. $P(u, v, w)$ es siempre centrosimétrico.

Aunque los elementos de simetría no aparecen como tales en el mapa de Patterson, éste da información adicional sobre el grupo espacial a partir de las líneas y secciones Harker, que corresponden en el mapa de Patterson a regiones de gran densidad de vectores interatómicos, y de los que resulta más fácil obtener información sobre las posiciones atómicas.

La síntesis de Patterson permite, pues, localizar los átomos pesados en la celdilla. Las fases (o signos) de factores de estructura F_{hkl} , calculados a partir de los átomos pesados, se emplean después para la determinación de otras posiciones atómicas, con la ayuda de varios ciclos de Fourier de acuerdo con la expresión

$$\Delta \rho = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (|F_o| - |F_c|) \cdot e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} \cdot e^{i\alpha_c}$$

donde α_c = fase de F_c , factor de estructura calculado mediante las coordenadas del átomo pesado.

Este método de diferencias de Fourier permite localizar los átomos más ligeros, cuando la diferencia entre el número de electrones de los átomos que componen el cristal es grande.

Una vez localizados la totalidad de los átomos, es preciso constatar la coherencia del modelo obtenido desde el punto de vista cristalográfico, y comprobar, a la vez, que los valores de $|F_{ob}|$ se ajustan aceptablemente a los $|F_{cal}|$. El grado de discrepancia entre los factores de estructura observados y calculados se estima a partir del índice R, factor de acuerdo, que viene dado por:

$$R = \frac{\sum | \Delta F |}{\sum |F_{ob}|} = \frac{\sum ||F_{ob}| - |F_{cal}||}{\sum |F_{ob}|} \quad \text{o por}$$

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum w_i (|F_{ob}^i| - |F_{cal}^i|)^2}{\sum w_i |F_{ob}^i|^2}}$$

siendo w_i el peso asignado a cada reflexión.

III.1.5.- Refinamiento de la estructura

Cuando R ha alcanzado un valor aceptable se supone que las posiciones atómicas son lo suficientemente aproximadas, y puede iniciarse un proceso de refinamiento con ayuda del método de MINIMOS CUADRADOS. Este es un método analítico con el cual se varían las posiciones atómicas, los parámetros térmicos, factor de escala y, al final del refinamiento, también los factores de corrección por extinción, de tal forma que la función A se hace mínima:

$$A = \sum_r w_r (|F_{ob}| - |F_{cal}|)^2$$

donde w_r es el peso asignado a cada reflexión hkl , según el criterio para F_{hkl} observado, y que viene definido por

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_{ob})}$$

La minimización puede resolverse matemáticamente haciendo las ecuaciones diferenciales parciales de A , respecto a cada parámetro variable p_j , e igualándolas a cero:

$$w_r \cdot (F_{ob\ r} - F_{cal\ r}) \cdot \frac{\delta F_{cal\ r}}{\delta p_j} = 0$$

con $j = 1, 2, \dots n$. Siendo n el número de parámetros variables.

Actualmente la solución de estas funciones, para gran número de parámetros, se hace rápidamente con la ayuda de ordenadores electrónicos.

Como parámetros variables se introducen:

- Parámetros de posición x, y, z de todos los átomos.

- Factores de temperatura isotrópicos.
- Factores de temperatura anisotrópicos, con los que se introducen seis parámetros por átomo, en lugar del que introduce el refinamiento isotrópico. El factor de temperatura anisotrópico viene dado por la expresión:

$$f_t = f_o \cdot \exp \{ -2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} + 2 U_{12} h k a^* b^* + 2 U_{13} h l a^* c^* + 2 U_{23} k l b^* c^*) \}$$

donde U_{ij} son los parámetros térmicos anisotrópicos

- Factor de escala para F_{ob} .
- Factor de corrección para extinciones isotrópicas.
- Parámetros de población para ciertas posiciones atómicas.
- Factor de corrección para la absorción.

En la mayor parte de los casos, con el refinamiento por mínimos cuadrados, se llega a un valor de R entre el 5 y 2 %.

Una de las grandes ventajas de este refinamiento es que permite una evaluación numérica de las desviaciones standard en las posiciones atómicas, en las longitudes de los enlaces y para ángulos de enlace entre los átomos.

III.2.- MORFOLOGIA DEL CRISTAL

Un cristal de dimensiones aproximadas $0.25 \times 0.085 \times 0.075 \text{ mm}^3$, fue montado a lo largo del eje c. En la figura 1 se da una forma esquemática del mismo, así como las direcciones de los ejes cristalográficos que fueron deducidas a partir de los diagramas Weissenberg y de Precesión.

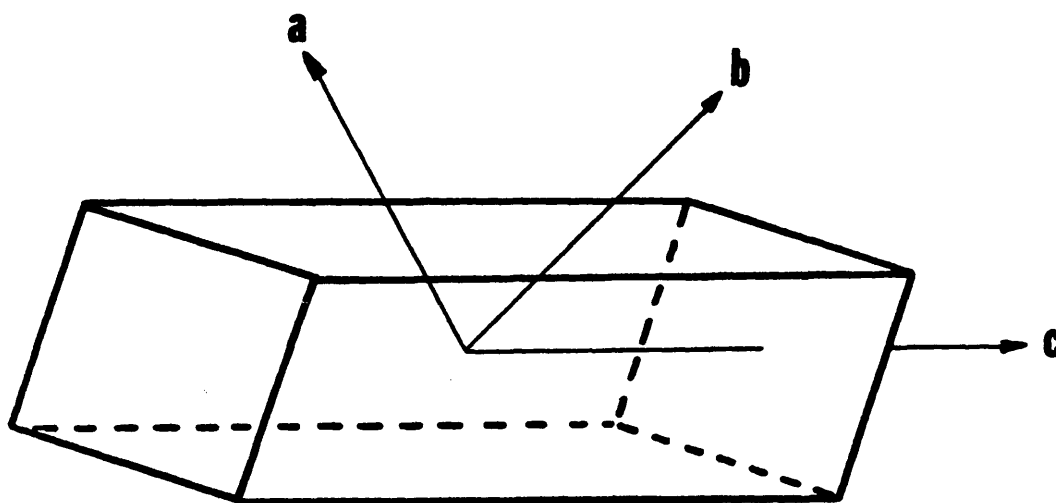


Fig. 1.- Forma esquemática del cristal, que fue montado a lo largo del eje cristalográfico c.

En la fig. 2, se muestran las caras que limitan al cristal, así como los ángulos interfaciales medidos experimentalmente.

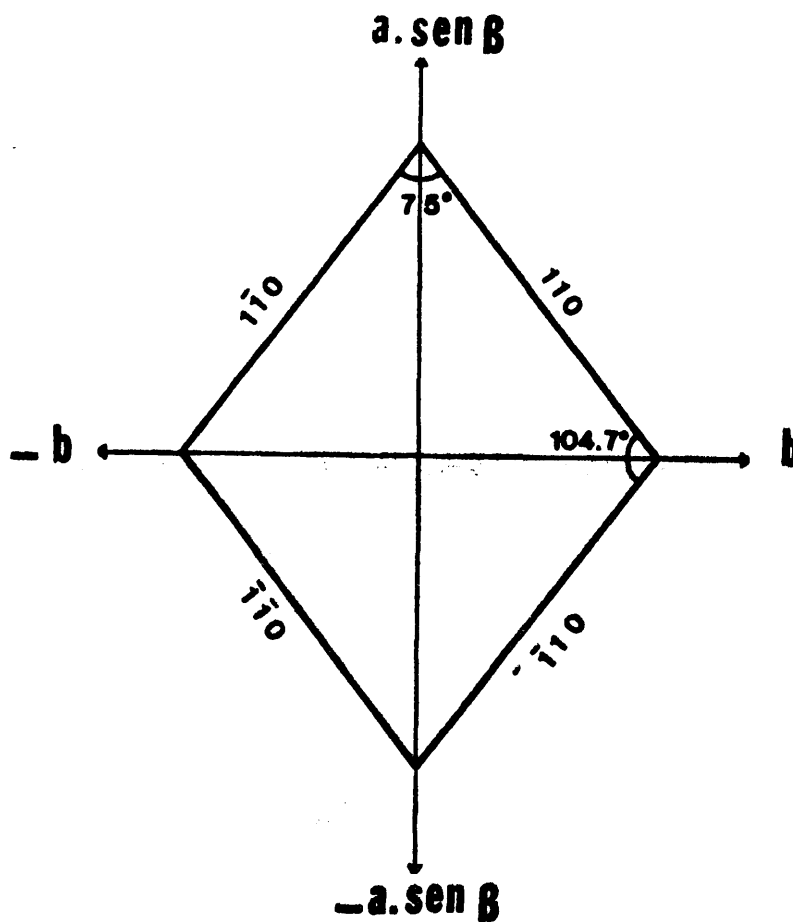


Fig. 2.- Sección del cristal elegido perpendicular al eje c .

Los ángulos entre las caras fueron medidos con un goniómetro óptico de dos círculos y están de acuerdo con los valores calculados analíticamente de la expresión (40):

$$\cos \phi = \frac{h h' a^2 + k k' b^2 + l l' c^2 + (h h' + h l') c a \cos \beta}{\sqrt{Q_{hkl} \cdot Q_{h'k'l'}}$$

siendo:

ϕ el ángulo entre las caras $h k l$ y $h' k' l'$

$Q_{h k l} = h^2 a^2 + k^2 b^2 + l^2 c^2 + 2 h l c a \cos \beta$ y relacionado con los espaciados por:

$$Q_{h k l} = \frac{1}{d_{h k l}^2}$$

	ángulo calc.	ángulo medido
para $110/\bar{1}\bar{1}0$	74.7°	75.0°
para $\bar{1}\bar{1}0/\bar{1}\bar{1}0$	105.3°	104.7°

En la figura 3, se muestra un hábito cristalino típico de un monocristal de $\text{K Zn}_2(\text{OH})(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, tomada con un "Scanning" microscopio electrónico.

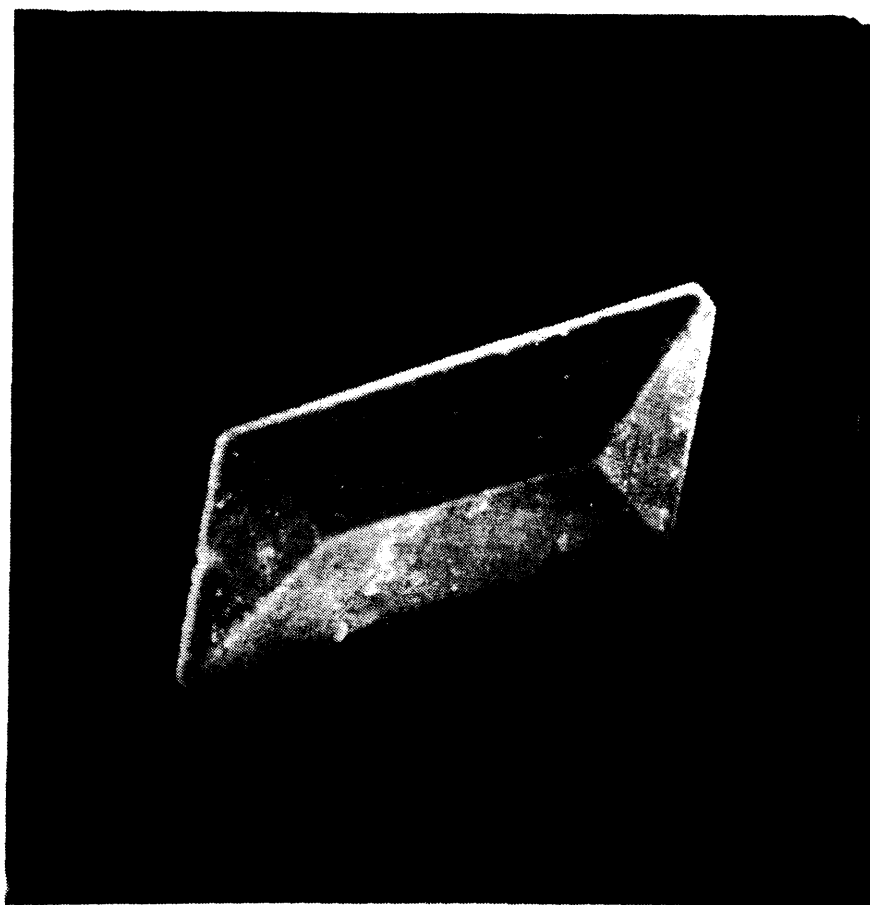


Fig. 3.- Cristal único de $\text{K Zn}_2(\text{OH})(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (600 aumentos).

III.3.- SIMETRÍA GRUPO ESPACIAL Y CONSTANTES DE LA MALLA ELEMENTAL-

La red recíproca posee la simetría del grupo espacial puntual, con la adición de un centro de simetría introducido por la propia difracción y, por eso, la información obtenida a partir de los diagramas Weissenberg y de Precesión no nos puede dar seguridad sobre la clase cristalina a que pertenece el cristal, sino que únicamente podemos discernir entre uno de los once grupos de Laue, a que quedan sometidos las treinta y dos clases cristalinas cuando se añade centro de simetría.

La existencia de redes centradas y de elementos de simetría traslacionales, como son los ejes helicoidales y los planos de deslizamiento, hacen que los factores de estructura se anulen de manera sistemática para determinados grupos de reflexiones hkl . Por lo tanto, el estudio de estas reflexiones sistemáticamente ausentes nos llevará al grupo espacial, con la incertidumbre, en algunos casos, de si existe o no centro de simetría. En este último caso tendremos los grupos espaciales que satisfacen las condiciones de extinción sistemáticas, uno de ellos centrosimétrico, y el otro acéntrico. Esta indeterminación puede resolverse en el curso de la determinación estructural, aunque en algunos casos el refinamiento de la misma es compatible con ambos, y la existencia de centro de simetría queda sin determinar.

Se hicieron diagramas Weissenberg con una cámara Nonius, radiación $K\alpha$ de Cobre, para las zonas $(hk0)$ $(hk1)$ $(hk2)$ $(hk3)$. Con una cámara Duerger de Precesión, y con radiación $K\alpha$ de Molibdeno, se registró la zona $(h0l)$.

Las extinciones sistemáticas observadas satisfacen las condiciones siguientes:

$h\ k\ l$ aparecen solo con $h+k = 2$

$(0k1)$ aparecen solo con $k = 2n$

$(h01)$ aparecen solo con $h = 2n$

esta ley caracteriza una cara C centrada, y los tres grupos espaciales compatibles con ella son:

$C\ 2/m$; $C2$ y Cm

De ellos, el primero es centrosimétrico y los otros dos acéntricos.

Un test de piezo-electricidad, hecho con los cristales, en un aparato de placa tipo Giebe G 84, no dio información alguna para decidirnos, a priori, por un grupo centrosimétrico o acéntrico. Un test de Wilson, aunque tampoco concluyente, se inclinó estadísticamente por el grupo céntrico, por tanto hicimos los cálculos de la estructura y su descripción en el grupo $C2/m$. Al final se repitieron los cálculos en el grupo Cm , en vista de tener más información sobre las posiciones de los átomos de hidrógeno.

Describiendo la estructura, tanto en un grupo centrosimétrico, como acéntrico, nos encontramos con el mismo problema: los átomos de hidrógeno no se pueden localizar con exactitud. Y puesto que la diferencia entre la centro o no centrosimetría radica únicamente en las posiciones de los átomos de hidrógeno, se comprenderá que es indistinto hacer los cálculos en uno u otros grupos.

Constantes de la malla elemental

Las constantes de la malla elemental, sacadas de

un diagrama de polvo, (Cap. IV.2.8) y confirmadas sobre monocristal, fueron refinadas por el método de mínimos cuadrados, utilizando el subprograma PARAM del programa general XRAY67(37). El valor final de estas constantes fueron:

$$a = 9.253 \quad (2) \text{ \AA}$$

$$b = 6.359 \quad (1) \text{ \AA}$$

$$c = 7.742 \quad (2) \text{ \AA}$$

$$\beta = 114.95 \quad (2)^\circ$$

Las desviaciones standard, que se encuentran en entre paréntesis, se refieren a la última cifra.

Densidad y número de fórmulas por malla elemental

Dato previo para una resolución estructural es el conocimiento del número de fórmulas dentro de la malla elemental, que nos dará el número de átomos dentro de la misma. El número de fórmulas viene dado por la siguiente expresión:

$$Z = \frac{V \cdot \rho \cdot 10^{-24}}{M \cdot 1.6604 \cdot 10^{-24}}$$

siendo:

Z = número de fórmulas por malla elemental

V = Volumen de la malla elemental

ρ = Densidad del compuesto

M = Peso fórmula del compuesto

La densidad, determinada picnométricamente a 20° C en decalina, da un valor de 3.47 gr. cm⁻³, que está de acuerdo con

la densidad teórica determinada por rayos X de 3.51 gr. cm^{-3} , utilizando el valor de $Z = 2$ fórmulas por malla elemental.

III.4.- DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA

En el capítulo III.1.1, ha sido expuesto el aparato utilizado para la colección de datos en nuestra determinación estructural.

Para el cálculo del valor neto de la intensidad, es preciso una medida de fondos en ambos extremos de la región de barrido de un pico determinado. Cada pico fue medido con un barrido de 2θ de 2° y a una velocidad de 0.5° por minuto. El tiempo de duración de la medida del fondo para cada pico fue de 40 segundos. Las medidas se hicieron hasta un valor de 2θ de 70° .

Por cada 15 intensidades registradas se introdujeron las medidas de tres intensidades standard. El número total de reflexiones medidas, incluyendo las standard, fué de 1.855, de las cuales quedaron 954 después de eliminar las equivalentes. De estas reflexiones, 873 se tomaron como observadas de acuerdo con el criterio ya mencionado:

$$I > 2\sigma(I) \quad \text{Obs.}$$

$$I < 2\sigma(I) \quad \text{no Obs.}$$

siendo $\sigma(I)$ la desviación standard de las intensidades.

La resolución de la estructura se abordó, por las razones ya expuestas, en el grupo centrosimétrico $C2/m$, cuyas posiciones puntuales son las siguientes:

$$x, y, z; \quad x, -y, z; \quad -x, y, -z; \quad -x, -y, -z;$$

$$x+1/2, y+1/2, z; \quad x+1/2, 1/2-y, z; \quad 1/2-x, 1/2+y, -z;$$

$$1/2-x, 1/2-y, -z;$$

- $4(i) \quad x, 0, z; \quad -x, 0, -z; \quad x+1/2, 1/2, z; \quad 1/2-x, 1/2, -z;$
 $4(h) \quad 0, y, 1/2; \quad 0, -y, 1/2; \quad 1/2, 1/2+y, 1/2; \quad 1/2, 1/2-y, 1/2;$
 $4(g) \quad 0, y, 0; \quad 0, -y, 0; \quad 1/2, 1/2+y, 0; \quad 1/2, 1/2-y, 0;$
 $4(f) \quad 1/4, 1/4, 1/2; \quad 1/4, 3/4, 1/2; \quad 3/4, 3/4, 1/2;$
 $3/4, 5/4, 1/2;$
 $4(e) \quad 1/4, 1/4, 0; \quad 1/4, 3/4, 0; \quad 3/4, 3/4, 0; \quad 3/4, 5/4, 0;$
 $2(d) \quad 0, 1/2, 1/2; \quad 1/2, 1, 1/2;$
 $2(c) \quad 0, 0, 1/2; \quad 1/2, 1/2, 1/2;$
 $2(b) \quad 0, 1/2, 0; \quad 1/2, 1, 0;$
 $2(a) \quad 0, 0, 0; \quad 1/2, 1/2, 0;$

Las posiciones de los átomos de potasio, zinc y cromo fueron determinados por un estudio de la síntesis tridimensional de Patterson, siguiendo el método del átomo pesado, ya descrito. Los cuatro átomos de zinc se encuentran en las posiciones especiales 4(e), los dos de potasio en las especiales 2(d), y los cuatro átomos de cromo, por malla elemental, se encuentran en las posiciones semiespeciales 4(i) del referido grupo espacial, con y fijo y con valores $x = 0.085$ y $z = 0.29$ aproximadamente.

A partir de los factores de estructura, calculados con las posiciones de los átomos pesados, se llega a un factor de acuerdo, R , de 26.1 %, donde R fue ya definido como:

$$R = \frac{\sum ||F_{ob}| - |F_{cal}||}{\sum |F_{ob}|}$$

y a un valor de R_w de 31.4 %.

Las posiciones de los 20 átomos de oxígeno se dedujeron de una síntesis de diferencias de Fourier, utilizando las fases calculadas a partir de las posiciones de los átomos pesados. Los parámetros de posición de todos estos átomos fueron refinados por mínimos cuadrados, empleando el método de matriz completa. La función que se hizo mínima fué:

$$\sum w (|F_{ob}| - |F_{cal}|)^2$$

siendo w el peso asignado a cada reflexión o factor de peso que viene definido por:

$$w = \frac{1}{\sigma^2 (F_{ob})}$$

Los cálculos de los factores de estructura se llevaron a cabo aplicando los factores atómicos para K^{1+} , Zn^{2+} , Cr^0 y $O^{-1/2}$, encontrándose los tres primeros tabulados en International Tables (40), y el último se encuentra por interpolación en las mismas tables. Al mismo tiempo se tuvo en cuenta el valor de corrección real e imaginario para la dispersión anómala. Después de varios ciclos de refinamiento por el método de mínimos cuadrados, y teniendo en cuenta los factores individuales de temperatura isotrópicos, se descendió el valor de R a 4.2 %. La función minimizada:

$$R_w^2 = \frac{\sum w (|F_{ob}| - |F_{cal}|)^2}{\sum w F_{ob}^2}$$

arroja un índice de autenticidad R_w de 4.2 %.

Después de introducir en el cálculo de refinamiento factores de temperatura anisotrópicos y corrección para la extinción secundaria (43), se hicieron los últimos ciclos de refi-

namiento por mínimos cuadrados, matriz completa. Los valores de R y R_w para el último ciclo fueron:

$$R = 0.026$$

$$R_w = 0.026$$

De la determinación estructural resultaron las coordenadas atómicas que se encuentran en la tabla 1.

Tabla 1. - Parámetros atómicos del $K Zn_2(OH)(CrO_4)_2 \cdot H_2O$

Las desviaciones standard, entre paréntesis, se refieren a la última cifra.

	Posición	x	y	z
K	2(d)	0.000	0.500	0.500
Zn	4(e)	0.250	0.250	0.000
Cr	4(i)	0.0866(0)	0.000	0.2837(0)
O(1)	4(i)	0.2029(2)	0.000	0.5083(3)
C(2)	4(i)	0.6532(2)	0.000	0.0848(3)
C(3)	4(i)	0.1988(2)	0.000	0.1568(3)
O(4)	8(j)	0.9727(2)	0.2109(2)	0.2300(2)

En la tabla 2 se dan los valores de los parámetros térmicos anisotrópicos calculados de la expresión:

$$\exp \{ -2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2klb^*c^*U_{23} + 2hlc^*a^*U_{13}) \}$$

siendo U_{12} , U_{23} = 0 para las posiciones 4(i), 2(d), y 4(e) del grupo espacial C2/m.

Tabla 2.- Amplitudes de vibración cuadrática media ($\text{\AA}^2 \cdot 10^4$)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
K	130(3)	206(4)	120(3)	0.00	44(3)	0.00
Zn	89(1)	93(1)	136(1)	0.00	40(1)	0.00
Cr	68(1)	82(2)	67(1)	0.00	27(1)	0.00
C(1)	151(8)	288(11)	90(7)	0.00	17(7)	0.00
C(2)	97(7)	118(8)	144(7)	0.00	55(6)	0.00
C(3)	114(5)	129(8)	144(7)	0.00	70(6)	0.00
C(4)	123(5)	120(6)	174(5)	23(5)	51(5)	-7(5)

El listado de los factores de estructura observados y calculados, F_{ob} y F_{cal} , respectivamente, se dan en la Tabla 3.

Tabla 3.- (págs. 51 a 53) Factores de estructura observados, F_{ob} , y calculados, F_{cal} . En cada columna está situado a la izquierda el índice 1, en la parte central F_{ob} , y a la derecha F_{cal} .

Tabla 3.- F_{obs} y F_{cal} para $KZn_2(OH)(6rC_4)_2 \cdot H_2O$.

0,0,L	0,10,L	1	190	192	2,2,L	9	71	70	-2	220	216
2	402	355	4	162	141	2	496	496	-1	197	9-7
3	455	500	1	276	270	4	227	220	0	907	992
4	1673	1621	2	505	509	5	73	03	1	110	210
5	30°	15				6	635	522	2	275	261
6	515	520	1,1,L			7	215	230	4	704	704
7	512	501				8	293	2-7	5	961	954
8	519	519	-11	199	195	9	42	23	-7	195	109
9	55	61	-11	73	60		1254	1215	-5	312	314
10	449	446	-3	153	147		824	814	-6	36°	4
11	206	203	-3	202	194	1,7,L	2	1137	-2	363	367
			-7	431	404		1947	1994	-2	372	370
0,2,L			-6	415	400	-5	73	67	-1	171	166
			-5	214	210	-6	134	133	0	262	264
0	313	473	-6	494	507	-5	149	144	1	710	714
1	1331	1367	-4	42	14	-4	44	32	2	314	312
2	745	725	-2	1134	1174	-4	60	63	3	91	92
3	915	902	2	893	862	-2	266	265	4	303	315
4	409	415	3	000	005	-1	162	162	5	692	680
5	1449	1446	4	171	165	0	35°	44	6	43°	39
6	322	313	5	60	75	1	200	204			
7	140	102	6	24°	20	2	178	169			
8	381	248	7	490	476	3	490	407			
9	754	749	8	390	391	4	40	31			
10	28°	12	9	114	115	5	161	191			
11	77	64	10	74	79	6	70	81			
						7	209	234			
0,4,L	1,3,L				1,9,L	-11	112	101			
0	1999	2040	-11	221	225	-10	319	316			
1	543	846	-10	55	33	-9	497	471			
2	314	315	-9	190	195	-8	44	6			
3	508	912	-8	107	112	-7	304	399	-12	26°	92
4	1037	1029	-7	493	499	-6	020	034	-11	312	313
5	46	24	-6	261	236	-5	956	963	-10	300	290
6	422	437	-5	291	243	-4	123	120	-9	135	130
7	438	451	-4	63	50	-3	729	745	-8	132	121
8	378	390	-3	09	82	-2	952	966	-7	26°	7
9	77	79	-2	563	575	-1	395	400	-6	676	676
10	370	363	-1	379	406	0	423	417	-5	927	913
			0	89	85	1	1370	1385	-4	104	103
0,6,L	1,5,L				2,0,L	2	038	034	-3	63	50
0	160	165	1	424	444	3	304	314	-2	641	644
1	640	651	2	302	296	4	494	497	-1	1180	1184
2	613	624	3	787	794	5	600	605	0	394	394
3	400	474	4	37	20	6	144	149	1	22°	12
4	144	150	5	102	105	7	264	261	2	132	145
5	142	151	6	102	105	8	412	419	3	760	750
6	200	277	7	418	421	9	190	194	4	965	961
7	133	136	8	465	390				5	71	69
8	166	167	9	169	172				6	99	39
9	476	496	10	00	00				7	64	47
									8	363	360
0,8,L	1,7,L				2,5,L	-3	21°	10	9	224	226
0	700	771	-3	722	722	-2	472	494			
1	257	253	-4	925	961	-7	312	310			
2	235	262	-6	1064	1072	-6	102	102			
3	324	326	-5	1204	1202	-5	313	322			
4	444	449	-4	1454	1454	-4	046	060	-11	329	325
5	53	56	-3	1664	1672	-9	344	355	-10	210	223
6	259	267	-2	1852	1852	-8	414	406	-9	69	60
7	337	363	-7	2042	2042	-7	344	355	-8	93	61
			-6	2204	2204	-6	424	424	-7	53	40
0,10,L	2,9,L				3,7,L	1	49	39	-6	969	993
0	700	771	-3	722	722	2	421	420	-9	392	404
1	257	253	-4	925	961	3	679	661	-4	97	39
2	235	262	-5	1064	1072	4	339	321	-3	162	134
3	324	326	-6	1204	1202						
4	444	449	-5	1454	1454						
5	53	56	-4	1664	1672						
6	259	267	-3	1852	1852						
7	337	363	-2	2042	2042						
			-1	2204	2204						
0,12,L	3,9,L				4,7,L						
0	700	771	-3	722	722						
1	257	253	-4	925	961						
2	235	262	-5	1064	1072						
3	324	326	-6	1204	1202						
4	444	449	-5	1454	1454						
5	53	56	-4	1664	1672						
6	259	267	-3	1852	1852						
7	337	363	-2	2042	2042						
			-1	2204	2204						

7,9,L	0,0,L	3	32°	38	-2	396	393	-4	53	13	-2	91	94	
-2	71	38	134	134	144	144	144	-2	267	256	-1	171	164	
0,0,L	-2	50	455	455	1	256	257	-1	96	57	12,0,L	442	442	
-12	139	219	-2	401	357	110	121	4	578	578	2	304	304	
-11	122°	6	-2	444	437	-1	50°	66	10,4,L	11,9,L	3	108	108	
-10	484	340	-2	130	192	-6	262	265	-10	30	100	102	102	
-9	393	391	-2	51	46	-7	152	155	-6	455	651	-6	107	96
-8	156	143	-1	533	591	-5	45	32	-6	237	290	-7	324	317
-7	212	233	6	449	405	-4	103	107	-6	124	97	-6	101	50
-6	716	712	1	135	136	-4	222	215	-6	38°	6	-5	278	270
-5	433	337	2	240	230	-3	441	339	-6	615	661	-6	28°	34
-4	477	581	4	482	481	-2	92	96	-6	245	234	-6	255	249
-3	977	1020	4	113	110	-1	110	305	-6	199	204	-2	198	146
-2	410	915	1	642	646	1	642	646	-2	365	364	-1	44°	49
-1	52	51	0,0,L	-20	423	1	63	66	1	747	742	8	191	190
0	612	626	-5	214	211	4	71	81	1	52	36	1	193	184
1	623	647	-5	135	135	9,7,L	157	123	1	214	211	1	193	184
2	68	32	-2	464	465	-7	43°	64	3	422	421	12,0,L	13,3,L	19
3	417	613	-1	32°	54	-7	179	177	-10	324	326	-3	30	54
6	114	108	4	161	170	-3	47°	27	-9	441	426	-3	20°	34
0,2,L	-12	2-2	237	155	144	-2	240	242	-6	471	367	-7	196	164
-12	425	426	-11	124°	27	-2	116	104	-6	541	531	-6	137	110
-11	55	17	-10	103	101	0	31°	23	-6	41°	7	-5	114	110
-10	155	170	-10	103	101	0	31°	23	-3	382	384	-4	523	521
-9	713	715	-10	103	101	0	31°	23	-2	246	240	-2	121	143
-8	680	685	-10	103	101	0	31°	23	-1	68	40	-1	187	182
-7	2°	1	-10	103	101	0	31°	23	0	459	460	0	470	460
-6	660	657	-10	103	101	0	31°	23	1	292	233	1	177	176
-5	753	741	-10	103	101	0	31°	23	2	196	170	2	196	170
-4	262	260	-10	103	101	0	31°	23	11,1,L	12,2,L	12,2,L	12,2,L	170	
-3	52	52	-10	103	101	0	31°	23	-11	115	114	-10	15°	2
-2	746	741	-10	103	101	0	31°	23	-10	51	54	-9	399	463
-1	613	607	-10	103	101	0	31°	23	-9	106	101	-9	142	144
0	315	322	-10	103	101	0	31°	23	-8	149	135	-8	142	144
1	249	250	-10	103	101	0	31°	23	-7	346	346	-7	157	160
6	346	602	-10	103	101	0	31°	23	-6	111	104	-6	410	400
0,6,L	-11	3°	16	116	116	-1	999	966	-5	249	276	-5	930	932
-11	372	364	-10	103	101	0	31°	23	-4	42	22	-4	103	94
-10	447	339	-10	103	101	0	31°	23	-3	377	377	-3	324	321
-9	71	62	-10	103	101	0	31°	23	-2	192	191	-2	479	464
-8	149	139	-10	103	101	0	31°	23	-1	26°	22	-1	237	234
-7	621	614	-10	103	101	0	31°	23	0	191	196	0	45	19
-6	240	297	-10	103	101	0	31°	23	1	30	63	1	400	422
-5	430	345	-10	103	101	0	31°	23	2	344	350	2	352	356
-4	727	722	-10	103	101	0	31°	23	3	68	70	3	395	395
-3	777	736	-10	103	101	0	31°	23	11,3,L	12,4,L	12,4,L	12,4,L	353	
-2	36°	12	-10	103	101	0	31°	23	-9	33°	3	-9	70	49
-1	331	332	-10	103	101	0	31°	23	-8	368	351	-8	382	366
0	640	640	-10	103	101	0	31°	23	-7	425	417	-7	425	417
1	379	373	-10	103	101	0	31°	23	-6	100	96	-6	124	120
2	69	40	-10	103	101	0	31°	23	-5	78	66	-5	78	66
3	309	300	-10	103	101	0	31°	23	-4	401	455	-4	401	455
4	331	341	-10	103	101	0	31°	23	-3	393	347	-3	393	347
5	331	341	-10	103	101	0	31°	23	-3	393	347	-3	393	347

III.5.- DESCRIPCION DE LA ESTRUCTURA

La esteoquímica del Zinc, Cromo y Potasio.

Poliedro de coordinación del Zinc

El poliedro de coordinación alrededor del Zinc en el $\text{KZn}_2(\text{OH})(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ está formado por seis átomos de oxígeno, que ocupan los vértices de un octaedro en cuyo centro se encuentra el átomo metálico. Cuatro de estos oxígenos se encuentran en el plano ecuatorial, a distancias 2.063 y 2.094 Å, mientras que los otros dos se encuentran en posiciones axiales, a 2.170 Å, y colocados casi perpendicularmente al plano ecuatorial (88.8°) dando lugar a una pequeña distorsión del octaedro. Esa deformación es la que cabría esperar en un poliedro en el que los átomos de oxígeno, que coordinan al Zinc, no son equivalentes: cuatro oxígenos pertenecen a agrupaciones cromatos vecinas mientras que los otros dos forman parte de grupos OH ó H_2O .

A continuación se da un listado con el código de simetría seguido para la numeración de los átomos. En las tablas 4 y 5 se dan las distancias interatómicas, así como los ángulos de enlace para el octaedro.

<u>Código de Simetría</u>			
I	x,	y,	z.,
II	x,	-y,	z.,
III	-x,	y,	-z.,
IV	-x,	-y,	-z.,
V	1/2+x,	1/2+y,	z.,
VI	1/2+x,	1/2-y,	z.,
VII	1/2-x,	1/2+y,	-z.,
VIII	1/2-x,	1/2-y,	-z.,

Tabla 4. - Distancias interatómicas en el octaedro de coordinación del Zinc.

(el número entre paréntesis corresponde a la desviación standard con respecto al último decimal).

$Zn^I - O(3^I)$	2.170 (2) Å
$Zn^I - O(3^{VII})$	2.170 (2)
$Zn^I - O(2^V)$	2.063 (2)
$Zn^I - O(2^{III})$	2.063 (2)
$Zn^I - O(4^{VI})$	2.094 (1)
$Zn^I - O(4^{III})$	2.094 (1)
Valor medio	2.109 Å

Tabla 5. - Angulos de enlace en el octaedro de coordinación del Zinc.

$O(3^{VII}) - Zn^I - O(2^{III})$	99.21 (7) °
$O(3^{VII}) - Zn^I - O(4^{VI})$	91.18 (6)
$O(4^{VI}) - Zn^I - O(2^V)$	92.36 (6)
$O(4^{VI}) - Zn^I - O(3^I)$	88.82 (6)
$O(2^V) - Zn^I - O(4^{III})$	87.64 (6)
$O(3^I) - Zn^I - O(2^{III})$	80.79 (7)



En la Tabla 6 se dan algunos valores de distancias interatómicas encontradas en la bibliografía para distintos octaédros de Zinc. La coordinación en este octaedro, con distancias de oxígenos (2+ 2+ 2) iguales dos a dos, es bastante frecuente. La distancia media Zn - O de 2.109 Å está en buen acuerdo con las aportadas en estos trabajos.

Tabla 6.-Distancias Zinc-Oxígeno en algunas estructuras publicadas.

compuesto	Atomo central	Número de coordinación	Distancia media Zn-O (Å)	
$\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	Zn	6	2.00	(44)
$\alpha\text{-Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}_5(\text{OH})_8 \text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Zn	6	2.09	(45)
$\text{Zn Mn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Zn	3 + 3	2.05	(46)
$\text{Zn}_6(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$	Zn	6	2.10	(47)
$\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn SO}_4$	Zn	6	2.07	(48)
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$	Zn	4 + 2	2.095	(49)
$\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Zn	2 + 2 + 2	2.122	(50)
$\text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Zn	2 + 2 + 2	2.107	(51)

Tetraedro de coordinación del cromo

Cada ión cromo está en el centro de un tetraedro casi regular, formado por cuatro átomos de oxígeno con distancias medias Cr - O de 1.652 Å. Las longitudes de enlace cromo - oxígeno, en el tetraedro, se encuentran evidentemente influenciadas por los diferentes tipos de átomos de oxígeno, de forma que la distancia de enlace mínima corresponde a la del oxígeno, que forma parte, a la vez, del tetraedro de cromo y de un poliedro de potasio; las distancias medias provienen de los oxígenos que coordinan a la vez el tetraedro de cromo, un poliedro de potasio, y un octaedro de zinc, y, finalmente, la distancia máxima de enlace se corresponde con aquella en que entra un oxígeno que es común al tetraedro de cromo, a un poliedro de potasio y a dos octaedros de zinc.

Los valores medios de los ángulos en el tetraedro son de 109.45°, con una diferencia de 0.4° en los valores más alejados. Esta ligera dispersión angular puede considerarse como muy pequeña en relación con el valor ideal para un tetraedro regular.

Las distancias interatómicas y ángulos de enlace, para el tetraedro, se encuentran tabulados en las Tablas 7 y 8.

Tabla 7.- Distancias interatómicas en el tetraedro de cromo.

$\text{Cr}^{\text{I}} - \text{O}(1^{\text{I}})$	1.613(2) Å
$\text{Cr}^{\text{I}} - \text{O}(3^{\text{I}})$	1.704(3)
$\text{Cr}^{\text{I}} - \text{O}(4^{\text{I}})$	1.647(1)
$\text{Cr}^{\text{I}} - \text{O}(4^{\text{II}})$	1.647(1)
Valor medio	1.652 Å

Tabla 8. - Angulos de enlace en el tetraedro de cromo.

$O(1^I) - Cr^I - O(3^I)$	109.20 (10)	°
$O(1^I) - Cr^I - O(4^I)$	109.68 (7)	
$O(1^I) - Cr^I - O(4^{II})$	109.68 (7)	
$O(3^I) - Cr^I - O(4^I)$	109.58 (7)	
$O(3^I) - Cr^I - O(4^{II})$	109.58 (7)	
$O(4^I) - Cr^I - O(4^{II})$	109.03 (7)	
Valor medio	109.45	°

En la Tabla 9, se da un listado de algunas distancias medias Cr - O encontradas en la bibliografía para distintos tetraedros de cromo. Las distancias calculadas para el "amarillo de zinc" están en buen acuerdo con las dadas en la referida bibliografía.

Tabla 9.- Distancias Cromo (VI) - Oxígeno en estructuras publicadas recientemente.

Compuesto	Atomo central	Número de coordinación	Distancia media Cr-O (Å)
$\text{Rb}_2\text{Cr}_4\text{C}_{13}$	Cr	4	1.659 (52)
$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	Cr	4	1.660 (53)
$\beta\text{-Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Cr	4	1.670 (54)
$\text{Ba}_2\text{Cr}_{7-x}\text{O}_{14}$ ($x \approx 0.5$)	Cr	4	1.656 (55)
$\beta\text{-NH}_4\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$	Cr	4	1.639 (56)
$\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cr	4	1.665 (57)
K_2CrO_4	Cr	4	1.643 (58)

Poliedro de coordinación del potasio

Cada ión potasio está coordinado por ocho átomos de oxígeno, que pertenecen a agrupaciones de tetraedros de oro vecinos, a distancias medias de 2.782 Å.

Las distancias interatómicas se encuentran en la Tabla 10.

Tabla 10.— Distancias interatómicas en el poliedro de Potasio.

$K^I - O(4^I)$	2.713 (2)	▲
$K^I - O(4^{IV})$	2.713 (2)	
$K^I - O(4^{II})$	2.713 (2)	
$K^I - O(4^{III})$	2.713 (2)	
$K^I - O(1^V)$	2.776 (2)	
$K^I - O(1^{VII})$	2.776 (2)	
$K^I - O(3^V)$	2.928 (2)	
$K^I - O(3^{VII})$	2.928 (2)	
Valor medio	2.782 Å	

Las distancias interatómicas son comparables con las encontradas en recientes bibliografías para distintos poliedros de coordinación del potasio, y que se encuentran tabuladas en la Tabla 11.

Tabla 11.— Distancias medias Potasio-Oxígeno en función del número de coordinación en estructuras publicadas recientemente.

Compuesto	Atomo central	Número de coordinación	Distancia media K-O (Å)	
$K(C_5H_7O_4)_2(H)$	K	4	2.78	(59)
$Ca K AsO_4 \cdot 8H_2O$	K	8	2.842	(60)
$K_2O \cdot 2B_2O_3$	K	9	2.749	(61)
Idem	K	9	2.971	(61)
Idem	K	7	2.813	(61)
Idem	K	7	2.910	(61)
K_2SO_4	K	4	2.746	(58)
K_2CrO_4	K	4	2.742	(57)
$K Fe(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$	K	10	2.70-3.15	(57)

Después de estas consideraciones detalladas, sobre ángulos y longitudes de enlace en los diferentes poliedros formados por los átomos de oxígeno alrededor de los átomos metálicos, es oportuno estudiar aquí como estos elementos cristalográficos se unen entre sí para formar, finalmente, la unidad de la malla elemental de $K Zn_2(OH) (CrO_4)_2 \cdot H_2O$.

Se constata pues que el "amarillo de zinc" -al igual que la Natrocalcita, $Na Cu_2(OH)(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (64) y la Kalicalcita, $K Cu_2(OH) (SO_4)_2 \cdot H_2O$ (65)- está formado por capas de octaedros de zinc, $(ZnO_6)^{4-}$, paralelas a (001). Esto se pone de manifiesto en la figura 4, por una proyección de la estructura de la malla elemental a lo largo de {010} sobre el plano ac.

Además, los octaedros de coordinación de zinc, que poseen la misma cota en y, forman entre ellos cadenas infinitas paralelas al eje b. Esta estructura en cadenas se encuentra representada en la figura 5, proyección de la estructura a lo largo de c sobre el plano ab.

A ambos lados de las capas de octaedros, ya mencionados, se insertan los tetraedros de coordinación de cromo. La figura 6, proyección de la malla perpendicular sobre el plano ab, muestra este hecho.

De esta forma los poliedros de coordinación de cromo, hacen la unión entre las cadenas de octaedros de zinc con diferentes cotas de x.

La unión, entre dos capas de octaedros de zinc consecutivas, viene asegurada por los átomos de potasio; pero además, como ocurre generalmente en las estructuras de hidróxidos - hidratos, es de esperar que exista una ordenación óptima de grupos OH y H_2O de tal forma que estos puedan contribuir fuertemente, con la

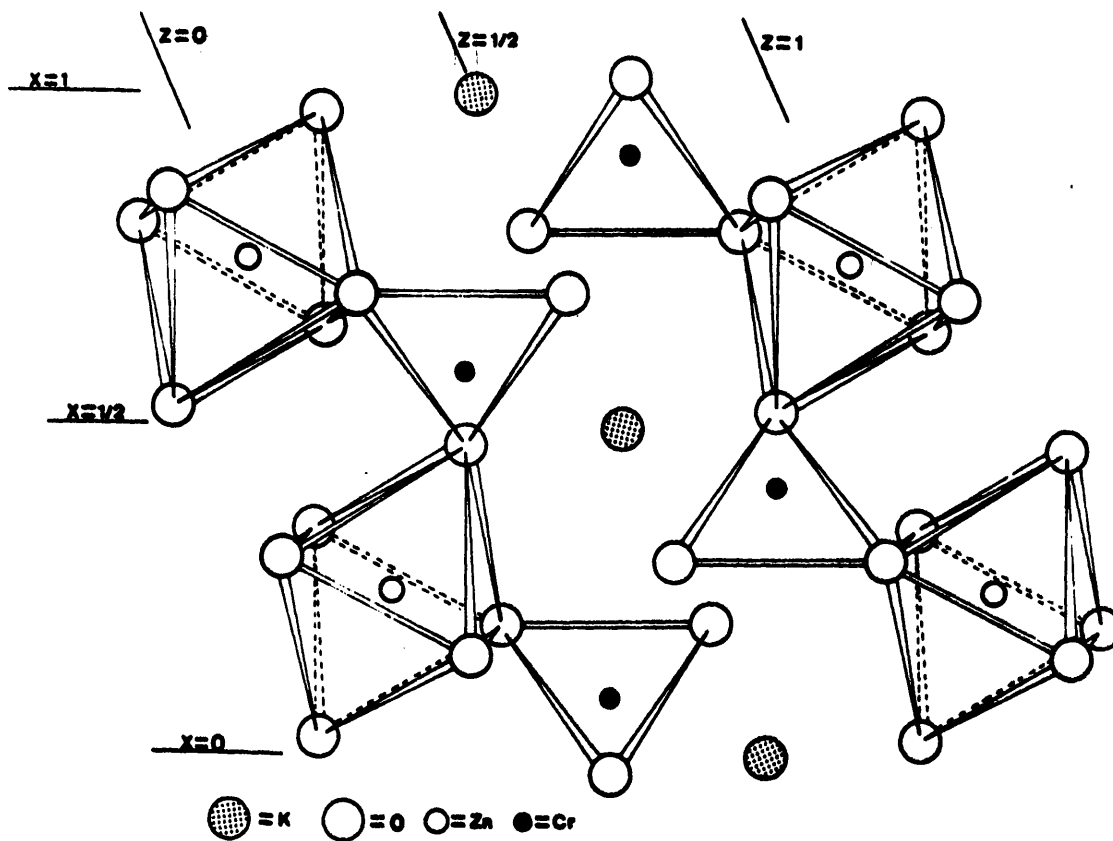


Fig. 4.- Proyección de la malla elemental de $\text{KZn}_2(\text{OH})(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sobre el plano ac.

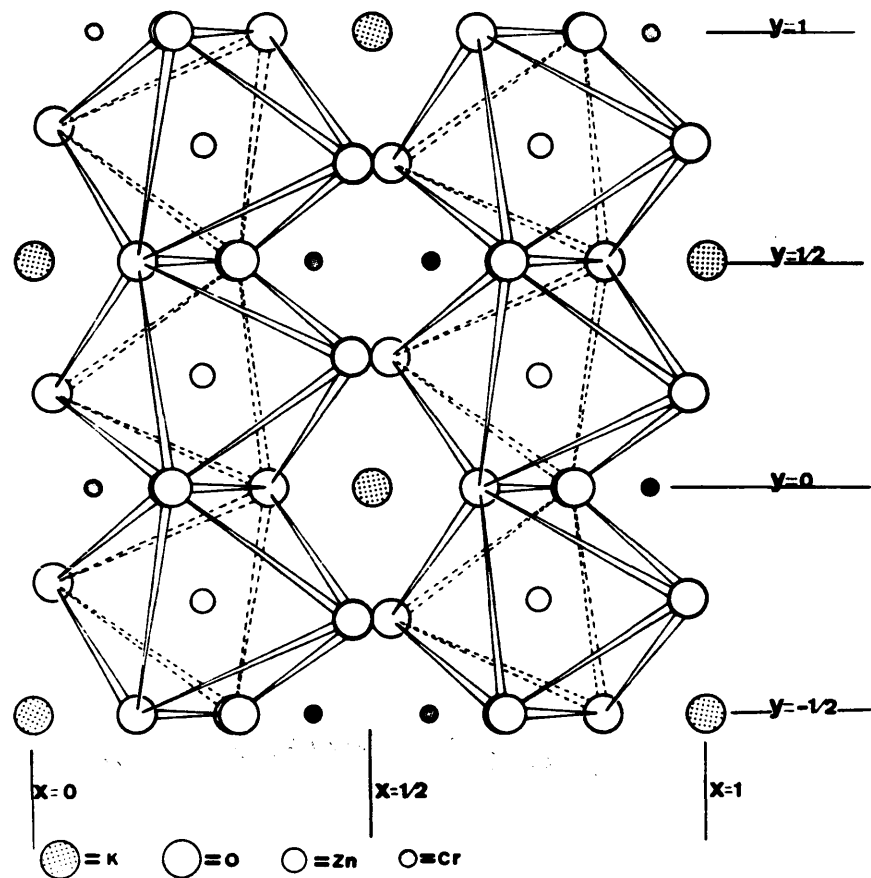


Fig. 5.- Proyección de la malla elemental de $\text{KZn}_2(\text{OH})(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a lo largo de \underline{c} sobre el plano \underline{ab}

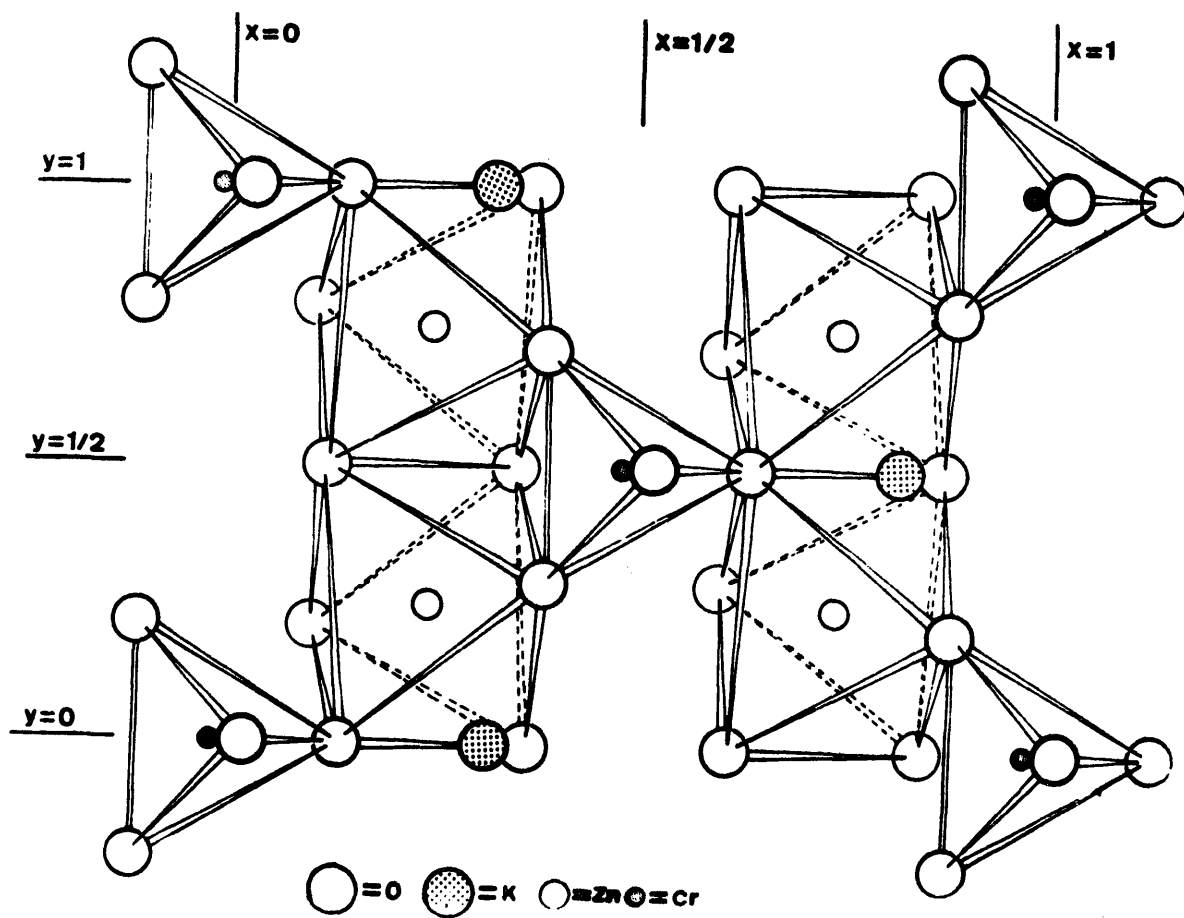


Fig. 6.- Proyección de la malla elemental de $\text{KZn}_2(\text{OH})(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ perpendicular sobre el plano ab

ayuda de sus uniones hidrógeno, a la unión compacta del edificio cristalino. Estas uniones por puentes de hidrógeno se detallan en la continuación:

Posibles uniones por puentes de hidrógeno:

La determinación de las posiciones de los átomos de hidrógeno por difracción de rayos X es solo posible, con un amplio margen de confianza, cuando existen en la malla elemental únicamente átomos ligeros. Por eso las posiciones de estos átomos son difíciles de localizar en compuestos inorgánicos, donde todos los demás átomos son pesados en relación con ellos. La presencia de átomos pesados, incrementa el error en la posibilidad de hacer una asignación de coordenadas a los átomos de hidrógeno. La razón de esto es el bajo poder de difracción de los átomos de hidrógeno para los rayos X.

Según Werner H. Baur (66), las densidades electrónicas encontradas en los mapas diferenciales para los átomos de hidrógeno son del orden de $0,5 \text{ e. \AA}^{-3}$. Estos valores son aproximadamente del mismo orden que los valores del fondo, en las determinaciones estructurales más precisas.

En el "amarillo de zinc" hemos podido dar una hipótesis probable sobre las posiciones de los átomos de hidrógeno, por uniones puentes de hidrógeno, haciendo un estudio de distancias entre oxígenos que no coordinen el mismo poliedro, así como los posibles ángulos H-O-H.

En efecto existe una distancia muy corta entre los oxígenos $O(2^I) - O(2^{III})$ de $2,57 \text{ \AA}$, donde podría colocarse un átomo de hidrógeno, y uniría octaedros de zinc con la misma cota en y. A través de un enlace hidrógeno entre $O(2^I)$ y $O(1^{III})$, cuya dis-

distancia es de 2.86 \AA , se unirían dos capas consecutivas en la malla elemental perpendiculares a c y, finalmente, la distancia entre $O(2^{\text{III}}) - O(4^{\text{VI}})$ de 2.80 \AA aseguraría, a través de un puente de hidrógeno la unión entre octaedros de zinc de niveles diferentes dentro de una misma capa.

Los ángulos aceptores, $H - O - H$, de 107 y 109° concuerdan bien con los valores experimentales obtenidos a partir de investigaciones por difracción de electrones. Puesto que un enlace lineal $O - H \dots O$, en los hidratos cristalinos, es una situación más bien ideal que frecuente, es mejor considerar la geometría de la molécula de agua con un ángulo $H - O - H$ comprendido entre 102 y 110° , siendo el valor medio recopilado por W.H. Baur (66), a partir de investigaciones por difracción de neutrones, de 109° .

Una síntesis diferencial de Fourier dió máximos en las zonas correspondientes a esas posiciones, lo que sería un elemento más para confirmar la hipótesis de que los grupos OH y H_2O se encuentran en la malla elemental del "amarillo de zinc" unidos por puentes de hidrógeno, perdiendo su individualidad al comportarse ambos de forma equivalente por estas uniones.

Las investigaciones por espectrometría de infrarrojo, detalladas en el capítulo correspondiente, confirman estas uniones, y las distancias deducidas allí, $O - O$, se pueden considerar como concordantes con las determinadas por rayos X.

Puesto que, como ya se indicado, una resolución estructural en el grupo acéntrico, C_m , no nos saca de la ambigüedad de discernir entre los grupos OH y H_2O , ni nos permite tampoco el cálculo de las coordenadas exactas de los átomos de hidrógeno, una difracción de neutrones sería el camino a seguir para el cálculo preciso de las coordenadas de los seis átomos de hidrógeno en la malla elemental.

III. 6.- DISCUSION DE LA ESTRUCTURA

El tipo estructural C_6 , o tipo hidróxido de magnesio, es la estructura tipo de la que pueden considerarse derivadas muchas de las sales básicas existentes (22), por sustitución ordenada de los grupos hidroxilo por aniones tales como: NO_3^- , $CO_3^{=}$, $SO_4^{=}$ y $CrO_4^{=}$, (23, 24, 67); con ello se origina una disminución considerable de la simetría pero permanece, no obstante, el carácter en capas del hidróxido.

La estructura del "amarillo de zinc", $K Zn_2 (OH) (CrO_4)_2 \cdot H_2O$, puede describirse como derivada del "hipotético" $\alpha-Zn(OH)_2$, cuya estructura pseudohexagonal, del tipo C_6 , fué determinada intuitivamente por Feitknecht (68). Esta estructura, puede describirse como un empaquetamiento compacto hexagonal de iones hidroxilo en la que los huecos octaédricos están ocupados por iones Zn^{2+} .

La red de $\alpha-Zn(OH)_2$, pseudohexagonal, puede esquematizarse según la figura 7, donde se ha hecho un esquema de la malla elemental del hidróxido, proyectada sobre el plano ab y sobre el plano ac . En la proyección primera, A, se ha representado la red completa, sin deformación, de la malla hexagonal ($a = 3.19 \text{ \AA}$). El contenido de la red es de $Me_8(OH)_{16}$. Los ocho átomos de zinc se encuentran en las posiciones siguientes:

4 Zn en $(1/4, 1/4, 0)$

2 Zn en $(0, 1/2, 0)$

2 Zn en $(0, 0, 0)$

El cociente de las distancias interatómicas a_1/a_2 , indicadas en 7A, es igual a 1 en la red hidróxido. En 7 B se ha hecho un esquema de la estructura donde puede observarse dos capas de

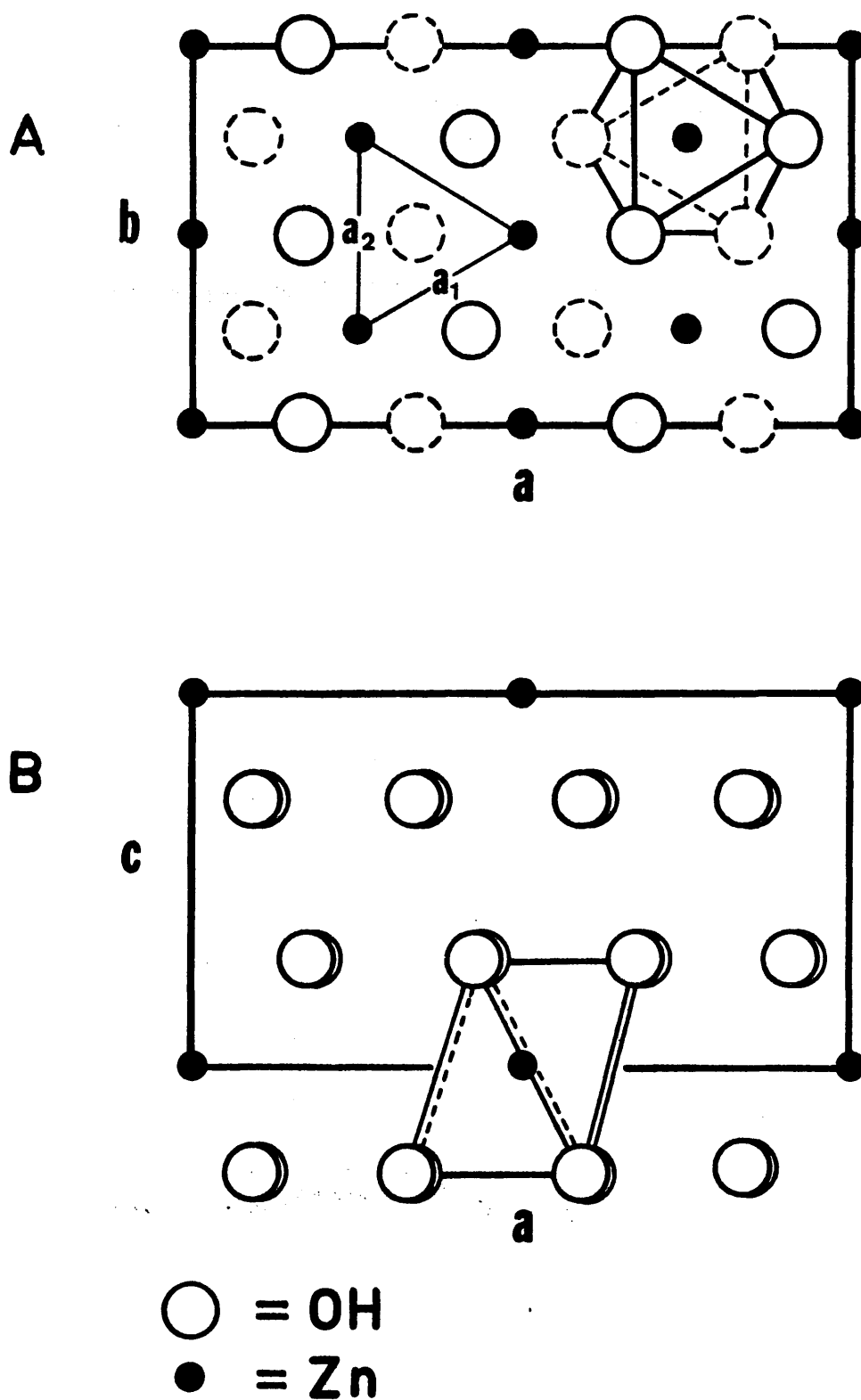


Fig. 7.- Esquemas de las proyecciones de la red de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ sin deformación; $a_1 = a_2$, c ejes pseudohexagonales.

oxígenos, por malla, en la dirección c ($c = 4.63 \text{ \AA}$).

En el caso del "amarillo de zinc", con dos fórmulas por malla elemental, $K_2Zn_4(OH)_2(GrO_4)_4 \cdot 2H_2O$, existen cuatro sitios vacantes de zinc, 2 en $(0, 1/2, 0)$ y 2 en $(0,0,0)$, por comparación con la malla del hidróxido, mientras que el contenido en átomos de oxígeno se encuentra aquí incrementado en cuatro. La mayor longitud en la dirección $(0 \ 0 \ 1)$ en el hidroxicromato ($c \cdot \sin \beta = 7.01 \text{ \AA}$), dejaría sitio para albergar tres capas de oxígenos en vez de las dos, ya descritas, para la red hidróxido. Para la distribución de los 20 oxígenos en tres capas se pueden dar las tres hipótesis esquematizadas en la figura 8. En el esquema A se muestran las tres capas, la primera con 2 oxígenos que pertenecen a los triédros de cromo, 1 oxígeno del grupo OH, y otro de H_2O ; la segunda capa está formada por 12 oxígenos de cromatos; y la tercera por dos oxígenos de cromatos, 1 del OH y otro del H_2O . El esquema B de la figura 8, presenta otra distribución en tres capas, la primera formada por 4 oxígenos de cromatos, 1 del grupo OH y otro de H_2O ; la segunda capa la componen 8 oxígenos que pertenecen a grupos cromatos, y la tercera, al igual que la primera, posee 4 oxígenos de cromatos, 1 del OH y otro del grupo H_2O . Y, finalmente, la última posibilidad esquematizada en C, estaría formada, en su primera capa, por 6 oxígenos de cromatos, 1 del grupo OH y otro de H_2O ; la segunda capa de C tendría 4 oxígenos de cromatos; y la tercera capa, de esta última posibilidad, estaría formada por 6 oxígenos de cromatos, 1 del OH y otro del grupo H_2O ; totalizando en las tres posibilidades 20 átomos de oxígenos repartidos en tres capas por malla elemental. En estas secuencias no hemos tenido en cuenta los iones K^+ , y es debido a estos que solamente la posibilidad C sería la real, ya que dejaría lugar suficiente para la colocación de los valiosos átomos de potasio.

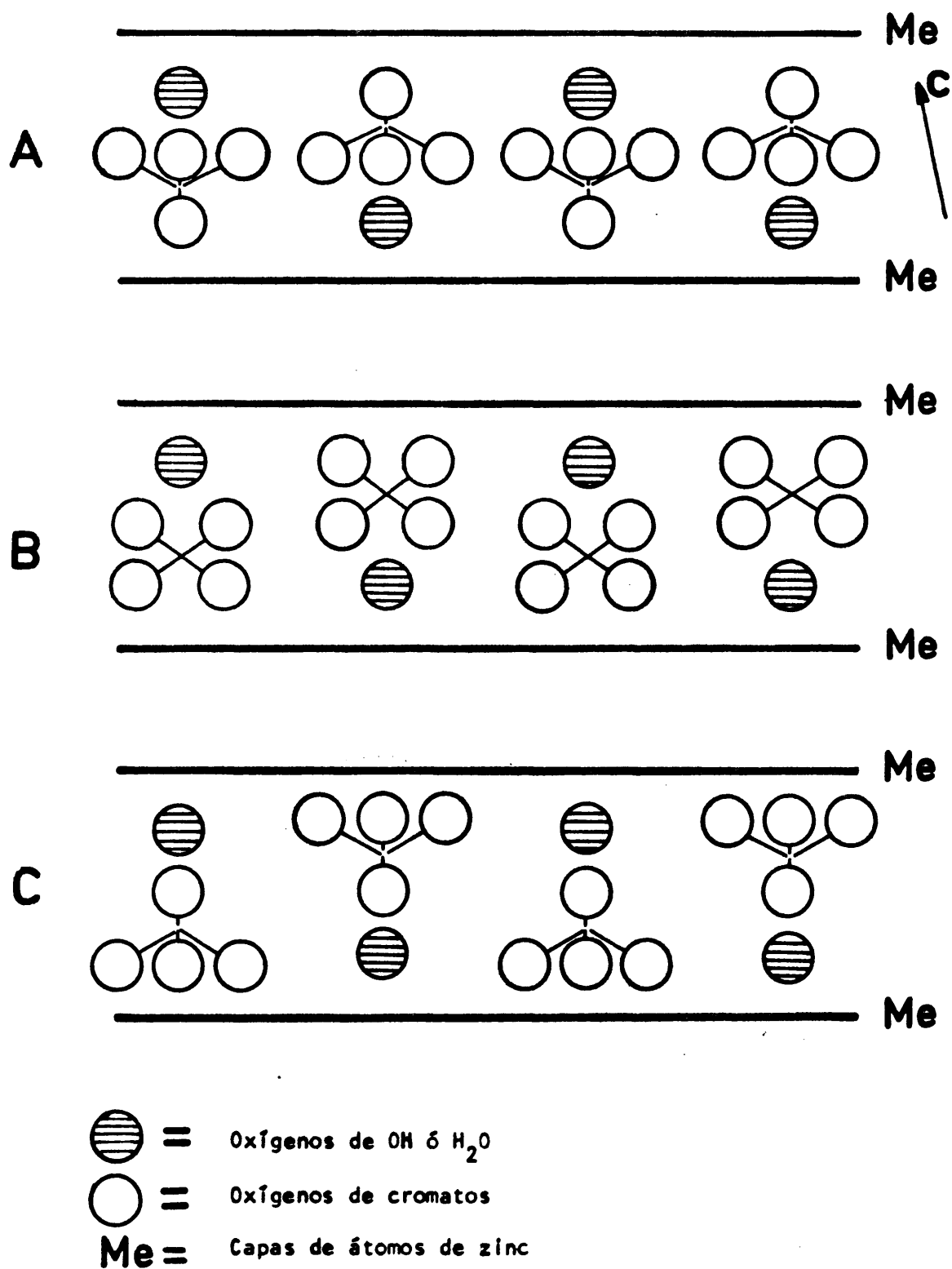
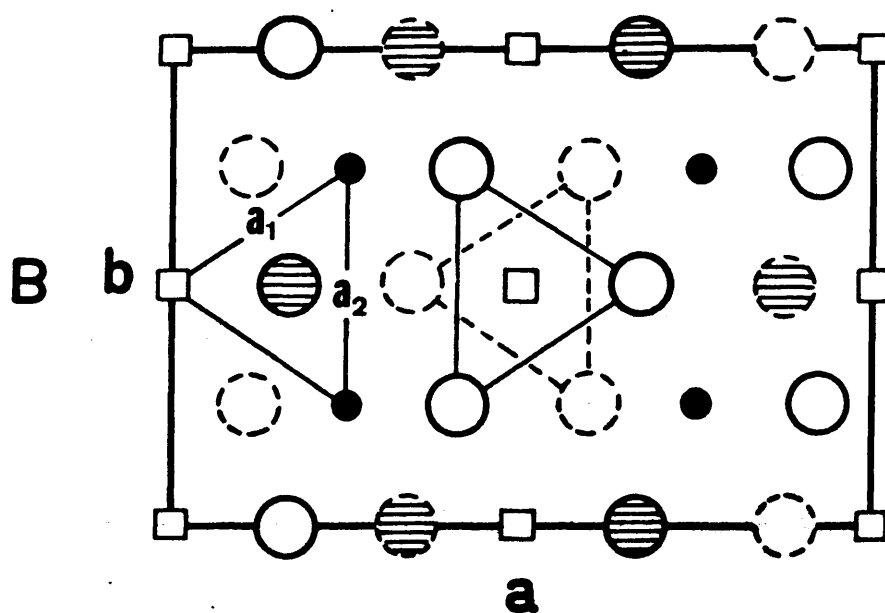
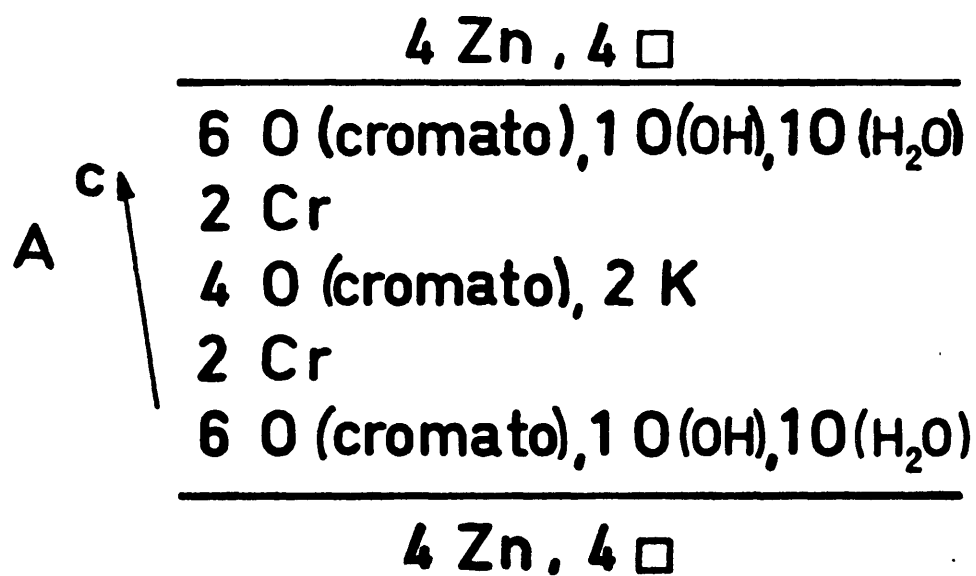


Fig. 8.- Esquema de la colocación de las tres capas de oxígenos a lo largo del eje c.







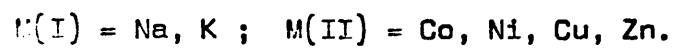
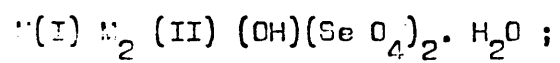
-  = Oxígenos de OH ó H₂O
 = Oxígenos de cromatos
 = Zn
 = Posiciones vacantes de cinc.

Fig. 9.- Estructura efectiva de $\text{KZn}_2(\text{OH})(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

La distribución final en capas, a lo largo del eje c, incluyendo los átomos de cromo, potasio y zinc, vendría esquematizada en la figura 9 A. En la figura 9 B se da también la estrutura efectiva del "amarillo de zinc" descrita como una estructura derivada del tipo C6 (compárese con la proyección de la figura 8). La relación a_1/a_2 desciende en la malla del hidroxicromato a 0.808 lo que muestra, por comparación a la relación 1 del hidróxido, una compresión de la malla en la dirección de c debido a los sitios vacantes.

Se constata, además, que por razones electrostáticas, solo uno, de cada dos sitios vacantes, está ocupado por tetraedros de cromo

IV. DATOS SOBRE LOS HIDROXISELENIATOS DE FORMULA GENERAL :



IV. DATOS SOBRE LOS HIDROXISELENIATOS.

A los hidroxiseleniatos, de cuya preparación se dió cuenta en II. 3. 2, se les efectuaron los correspondientes diagramas de polvo obtenidos por difracción de rayos X. Los datos roentgenográficos se dan en este capítulo. Seguidamente, se compararán las constantes de las mallas elementales deducidas de las lecturas de estos diagramas. Se mostrarán también en este capítulo los datos de polvo del hidroxicromato de zinc y potasio de cuya estructura se dió cuenta en III.

IV. 1. GENERALIDADES

En la figura 10 se muestran los diagramas roentgenográficos de polvo de los hidroxiseleniatos y del hidroxicromato de zinc y potasio. El diagrama de este último, así como los de los hidroxiseleniatos de Na, Zn; K, Zn; y K, Ni, fueron tomados con una cámara Guinier (tipo de Wolff), utilizando la radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$); para el hidroxiseleniato de K y Co se utilizó la radiación $K\alpha$ de Fe ($\lambda = 1.9373 \text{ \AA}$), y la misma cámara. Más tarde se pudo emplear una cámara Guinier F R 552 (con monocromador Johansson) de la firma Nonius y, con radiación $K\alpha_1$ de Cu ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$), se obtuvieron los diagramas de los hidroxiseleniatos de Na, Ni; Na, Cu; y K, Cu.

Las muestras, para la toma de diagramas, fueron preparadas en Bedacril. Las líneas fueron corregidas, para todos los compuestos, utilizando cloruro de potasio, de alta pureza, como patrón interno. Como se observó, la corrección se hace indispensable sobre todo para pequeños valores de 2θ .

Las medidas de las líneas se efectuaron con un lector óptico Guinier-Viever de la firma comercial Nonius.

Las intensidades relativas de las líneas fueron medidas con un densitómetro de doble haz, Joyce-Loebl M K III.

IV. 2. CARACTERIZACION ROENTGENOGRAFICA

La asignación de índices a los diagramas de polvo dió, para todos los compuestos, una malla elemental monoclinica. Las extinciones observadas en los índices, satisfacen las condiciones siguientes:

hkl existe sólo para $h + k = 2n$

$(h0l)$ existe sólo para $h = 2n$

$(0kl)$ existe sólo para $k = 2n$

con estas reglas de extinción son compatibles los grupos espaciales: C_2 , C_m y $C_{2/m}$.

Las constantes de la malla elemental fueron refinadas, para todos los compuestos, por el método de mínimos cuadrados, utilizando el subprograma PARAM del programa general X RAY 67 (37).

En las tablas 12 a 18, se dan las constantes de la malla elemental, lecturas de los diagramas, puesta de índices e intensidades relativas de los hidroxiseleniatos cuyos diagramas se han mostrado en la figura 10. En la tabla 19 se dan los datos para el diagrama de polvo del "amarillo de zinc", cuyo diagrama también se muestra en la figura 10.

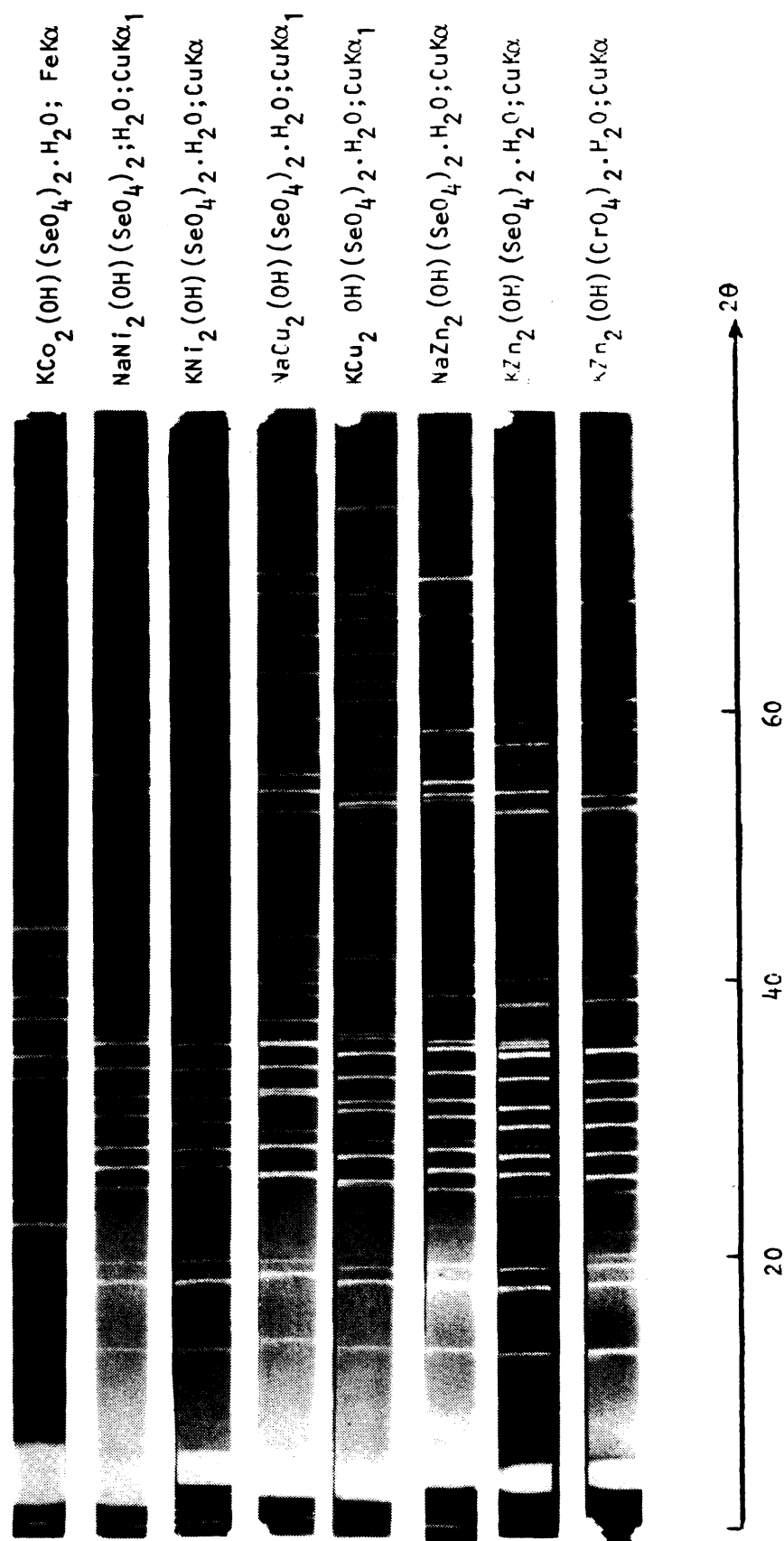
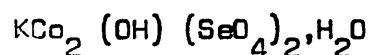


Fig. 10.- Diagramas de polvo de rayos X de los hidroxiselenatos mixtos y del hidroxicromato de zinc y potasio.

IV.2.1.- $\text{KCo}_2(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Constantes de la malla: $a = 9.064 (2) \text{ \AA}$ $b = 6.473 (1)$ $c = 7.676 (1)$ $\beta = 113.94 (1)^\circ$

TABLA 12: Puesta de índices al diagrama de polvo de



$2\theta_{\text{obs}} (\text{mm})$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{cal}} (\text{\AA})$	h k l	I/I ₁
15.85	7.02	7.01	001	34
21.87	5.10	5.10	110	91
23.67	4.722	4.724	-111	35
25.18	4.443	4.442	-201	< 5
30.29	3.707	3.708	111	36
32.55	3.456	3.456	-202	62
34.15	3.298	3.300	-112	100
34.85	3.234	3.236	020	40
36.06	3.063	3.063	201	75
38.46	2.941	2.939	021	94
41.42	2.739	2.737	-311	56
43.47	2.615	2.616	-221	85
43.72	2.601	2.602	112	38
44.42	2.562	2.560	-312	31
44.67	2.548	2.550	220	9
45.23	2.519	2.520	-203	< 5
48.08	2.377	2.378	022	25
48.38	2.363	2.362	-222	18
48.92	2.339	2.338	003	< 5

TABLA 12 : Continuación

$2\theta_{\text{obs}}$ (mm)	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	h k l	I/I ₁
50.73	2.261	2.262	202	20
50.99	2.250	2.249	-401	< 5
51.64	2.224	2.224	221	69
52.95	2.172	2.170	-313	< 5
53.75	2.142	2.145	311	< 5
55.30	2.087	2.088	130	< 5
55.75	2.071	2.071	400	< 5
56.10	2.059	2.059	-131	< 5
57.75	2.005	2.006	-403	< 5
58.31	1.988	1.988	-223	< 5
59.61	1.948	1.949	113	29
60.66	1.918	1.918	-204	< 5
61.46	1.895	1.895	023	< 5
61.97	1.881	1.881	-132	18
62.97	1.854	1.854	222	< 5
63.92	1.829	1.831	-422	< 5
65.02	1.802	1.802	-114	< 5
65.57	1.788	1.788	-314	< 5
66.97	1.755	1.755	-331	31
67.47	1.744	1.744	420	19
68.17	1.728	1.728	-404	11
68.62	1.718	1.718	132	15
69.22	1.705	1.705	-423	40
71.27	1.662	1.663	-513	< 5
71.87	1.650	1.650	-224	22
73.47	1.619	1.618	040	44
76.02	1.573	1.573	421	35

TABLA 12 : Continuación

θ_{obs} (mm)	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	h k l	I/I ₁
70.42	1.566	1.565	331	< 5
77.77	1.543	1.542	024	26
78.42	1.532	1.531	402	15
81.52	1.483	1.483	133	18
82.57	1.468	1.468	313	22
85.27	1.430	1.431	241	23

IV.2.2.- Na Ni₂(OH) (SeO₄)₂·H₂O

Constantes de la malla: a = 8.869 (1) Å

b = 6.259 (1)

c = 7.506 (1)

β = 114.55 (1) °

TABLA 13 : Puesta de índices al diagrama de polvo de

Na Ni₂ (OH) (SeO₄)₂·H₂O

2 θ _{obs} (mm)	d _{obs} (Å)	d _{cal} (Å)	h k l	I/I ₁
12.99	6.81	6.83	001	21
17.95	4.94	4.94	110	65
19.32	4.59	4.60	-111	20
22.04	4.03	4.03	200	< 5
24.79	3.588	3.593	111	29
26.27	3.389	3.392	-202	100
27.72	3.215	3.218	-112	62
28.52	3.127	3.129	020	21
30.07	2.969	2.973	201	51
31.44	2.843	2.844	021	40
33.54	2.669	2.672	-311	58
35.31	2.539	2.540	-221	90
35.54	2.524	2.524	112	17
35.61	2.505	2.507	-312	33
36.33	2.470	2.470	310	14
39.03	2.306	2.307	022	14
39.13	2.300	2.300	-222	12
39.58	2.275	2.276	003	6

TABLA 13.- Continuación:

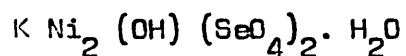
$2\theta_{\text{obs}}(\text{mm})$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{cal}}(\text{\AA})$	h k l	I/I ₁
41.10	2.194	2.194	202	18
41.43	2.177	2.177	-402	< 5
41.87	2.156	2.156	221	10
42.47	2.126	2.126	-313	< 5
43.42	2.082	2.082	311	5
44.86	2.019	2.019	130	6
45.46	1.993	1.994	-131	< 5
46.06	1.969	1.969	-403	< 5
46.80	1.939	1.938	-223	7
48.05	1.892	1.892	113	10
48.27	1.884	1.884	131	9
48.45	1.877	1.876	-204	5
49.47	1.841	1.841	023	< 5
49.99	1.823	1.823	-132	10
50.74	1.797	1.798	-421	5
		1.796	222	
51.04	1.788	1.788	-422	5
51.94	1.759	1.757	-114	< 5
52.14	1.752	1.751	-314	5
53.71	1.705	1.704	-331	25
54.01	1.696	1.696	-404	28
54.69	1.677	1.677	-511	6
55.04	1.667	1.667	-423	43
55.68	1.649	1.648	330	< 5
56.38	1.630	1.630	-513	10
57.18	1.609	1.609	-224	15
58.98	1.564	1.564	040	25

TABLA 13: Continuación

$2\theta_{\text{obs}} (\text{mm})$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{cal}} (\text{\AA})$	h k l	I/I ₁
60.28	1.534	1.533	-333	< 5
60.63	1.526	1.525	421	16
61.03	1.517	1.516	331	< 5
62.01	1.495	1.495	223	13
62.41	1.486	1.486	402	7
64.08	1.452	1.451	-603	8
64.53	1.443	1.443	-405	< 5
64.76	1.438	1.438	133	6
65.53	1.423	1.422	042	< 5
65.60	1.420	1.420	-242	12
67.61	1.384	1.384	241	16
68.56	1.367	1.368	-604	7
68.60	1.349	1.349	-225	< 5
69.98	1.343	1.343	422	< 5
70.43	1.336	1.336	-622	20
71.03	1.326	1.326	-515	< 5
71.90	1.312	1.312	-533	5
72.30	1.305	1.306	-621	6
73.37	1.289	1.289	043	< 5
74.35	1.274	1.274	-441	7
76.02	1.251	1.251	025	8
77.05	1.236	1.237	150	8
		1.236	440	
77.82	1.226	1.226	601	< 5

IV.2.3.- $\text{K Ni}_2 (\text{OH}) (\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Constantes de la malla: $a = 9.007 (1) \text{ \AA}$ $b = 6.350 (1)$ $c = 7.670 (1)$ $\beta = 113.44 (1)^\circ$

TABLA 14: Puesta de índices al diagrama de polvo de



$2\theta_{\text{obs}} (\text{mm})$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{cal}} (\text{\AA})$	$h\ k\ l$	I/I_1
12.60	7.02	7.03	001	22
17.60	5.04	5.04	110	91
19.03	4.663	4.666	-111	33
24.12	3.689	3.692	111	20
25.93	3.436	3.437	-202	57
27.20	3.278	3.282	-112	85
28.12	3.173	3.175	020	35
29.14	3.064	3.068	201	65
30.88	2.895	2.894	021	63
33.02	2.713	2.714	-311	74
34.51	2.599	2.603	112	25
34.81	2.577	2.577	-221	100
35.36	2.538	2.538	-312	28
35.60	2.516	2.517	220	26
38.19	2.356	2.356	-113	14
38.60	2.332	2.332	-222	16
39.71	2.270	2.270	202	13
40.29	2.238	2.238	-401	6
40.86	2.208	2.207	221	19

TABELA 14: Continuación

$2\theta_{obs}(^{\circ})$	$d_{obs}(\text{\AA})$	$d_{cal}(\text{\AA})$	h k l	I/I ₁
43.80	2.067	2.066	400	< 5
44.17	2.050	2.050	130	< 5
44.77	2.024	2.023	-131	7
45.52	1.992	1.992	-403	< 5
46.07	1.970	1.971	-223	6
46.54	1.951	1.953	113	10
47.41	1.917	1.918	131	10
		1.916	-204	
48.21	1.887	1.887	023	< 5
49.16	1.853	1.853	-132	13
50.43	1.809	1.811	-422	< 5
50.65	1.802	1.802	-114	< 5
51.20	1.781	1.780	-314	< 5
52.02	1.750	1.759	004	10
52.92	1.730	1.730	-331	35
53.27	1.719	1.719	-404	10
53.67	1.708	1.708	-511	7
53.98	1.698	1.700	132	6
54.31	1.689	1.688	-423	37
55.69	1.650	1.650	-513	6
56.05	1.641	1.641	-224	16
57.61	1.600	1.600	510	< 5
58.08	1.588	1.587	040	30
59.06	1.564	1.565	421	19
59.68	1.549	1.550	331	5
		1.548	041	
60.23	1.536	1.535	402	13

TABLA 14: Continuación

$2\theta_{\text{obs}}$ (mm)	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	h k l	I/I ₁
63.27	1.470	1.470	-603	15
64.00	1.441	1.441	-242	9
66.28	1.410	1.410	241	17
69.17	1.358	1.353	-622	19
70.05	1.343	1.344	-515	6
70.80	1.331	1.331	-621	7
72.62	1.302	1.302	224	6
73.05	1.295	1.295	-441	5
73.55	1.287	1.288	-442	8
		1.286	025	

Tabla 15.- Continuación

$2\theta_{\text{obs}}$ (mm)	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	h k l	I/I ₁
40.71	2.214	2.216	-401	10
42.56	2.122	2.122	202	19
44.11	2.051	2.052	-403	< 5
44.61	2.029	2.029	130	10
45.03	2.011	2.012	-131	5
45.56	1.989	1.989	400	7
45.81	1.979	1.979	-223	16
47.48	1.913	1.914	-204	7
48.31	1.882	1.882	131	15
48.18	1.851	1.850	113	23
48.50	1.840	1.840	-132	16
48.83	1.828	1.827	-422	13
50.46	1.807	1.807	-314	12
51.68	1.767	1.767	-404	37
51.88	1.761	1.760	222	12
52.55	1.740	1.740	-512	< 5
53.20	1.720	1.720	-331	78
54.33	1.687	1.687	-513	27
		1.682	420	
54.50	1.682	1.682	-511	26
55.23	1.662	1.662	312	6
55.60	1.651	1.652	132	< 5
55.88	1.644	1.646	330	< 5
56.15	1.637	1.636	-224	25
58.60	1.574	1.574	040	38
59.64	1.549	1.549	-514	< 5
59.89	1.543	1.543	510	6

Table 15.- Continuación

$2\theta_{\text{obs}}(\text{mm})$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{cal}}(\text{\AA})$	h k l	I/I ₁
60.29	1.534	1.533	041	< 5
61.09	1.516	1.516	-205	10
61.89	1.495	1.495	-405	34
62.34	1.488	1.487	024	< 5
63.61	1.461	1.461	223	16
		1.438	-242	
64.74	1.439	1.439	402	28
65.56	1.423	1.423	-604	17
66.09	1.412	1.412	-115	7
67.81	1.381	1.381	241	25
68.28	1.372	1.372	511	< 5
69.23	1.356	1.355	-622	23
69.93	1.344	1.344	-533	13
70.18	1.340	1.340	204	7
70.63	1.332	1.332	332	6
70.98	1.327	1.326	600	5
72.18	1.307	1.307	-605	12
73.33	1.290	1.290	043	10
73.73	1.284	1.284	-441	9
74.75	1.269	1.268	530	5
75.62	1.264	1.264	242	6
76.03	1.251	1.251	-316	12
76.50	1.240	1.240	025	9
82.18	1.172	1.172	-535	10
82.48	1.168	1.168	531	14

IV.2.5.- $\text{K Cu}_2(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Constantes de la malla : $a = 9.184 (1) \text{ \AA}$
 $b = 6.416 (1)$
 $c = 7.816 (1)$
 $\beta = 117.26 (1)^\circ$

Tabla 10.- Puesta de índices al diagrama de polvo de $\text{K Cu}_2(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$2\theta_{\text{obs}} (\text{mm})$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{cal}} (\text{\AA})$	h k l	I/I ₁
12.74	6.94	6.94	001	42
17.59	5.04	5.04	110	75
18.60	4.76	4.77	-111	38
19.55	4.54	4.54	-201	13
24.57	3.620	3.623	111	42
24.87	3.577	3.575	-202	90
26.69	3.337	3.336	-112	100
27.79	3.207	3.207	020	37
30.04	2.972	2.975	201	90
30.66	2.913	2.912	021	88
32.43	2.758	2.756	-311	79
		2.623	-312	
34.16	2.622	2.621	-221	96
34.65	2.586	2.585	-203	27
35.22	2.546	2.544	112	56
35.57	2.521	2.522	220	50
35.82	2.504	2.505	310	5
37.64	2.387	2.387	-222	40
38.17	2.355	2.356	022	35
38.79	2.319	2.316	003	13
39.86	2.259	2.258	-401	18

Table 10.- Continuación.

$2\theta_{\text{obs}}$ (mm)	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	h k l	I/I ₁
41.00	2.195	2.195	202	40
41.31	2.183	2.181	221	40
43.21	2.091	2.092	311	7
43.63	2.070	2.069	130	10
44.16	2.049	2.049	-131	15
44.31	2.042	2.041	400	15
44.90	2.013	2.013	-223	24
46.46	1.953	1.953	-204	15
47.23	1.923	1.923	131	22
47.58	1.909	1.909	113	35
48.51	1.875	1.875	-132	35
49.00	1.854	1.854	-422	17
49.61	1.836	1.835	-314	12
50.30	1.812	1.812	222	22
51.06	1.787	1.787	-404	46
52.16	1.752	1.752	-331	48
52.53	1.740	1.741	-423	68
52.61	1.733	1.737	004	42
53.16	1.721	1.722	420	31
53.33	1.716	1.716	-511	28
53.69	1.707	1.707	203	21
54.10	1.693	1.693	132	13
54.55	1.681	1.681	330	6
55.00	1.668	1.660	-224	54
57.40	1.604	1.604	040	55
58.28	1.582	1.582	510	11
59.65	1.563	1.563	041	7

Table 16.- Continuación.

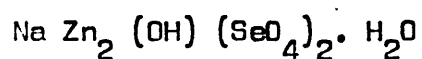
$2\theta_{\text{obs}} (\text{mm})$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{cal}} (\text{\AA})$	h k l	I/I_1
59.60	1.550	1.550	-205	12
60.12	1.537	1.537	331	60
61.09	1.515	1.515	114	31
61.49	1.506	1.506	223	45
62.36	1.488	1.487	402	25
63.59	1.462	1.461	133	37
64.19	1.449	1.449	-115	8
64.81	1.437	1.437	-604	8
65.31	1.427	1.427	313	29
66.14	1.411	1.412	241	60
66.99	1.395	1.395	-515	25
67.53	1.386	1.386	204	< 5
67.98	1.378	1.378	-622	40
68.48	1.369	1.369	-531	30
68.78	1.363	1.363	-533	25
68.93	1.361	1.360	600	12
69.63	1.349	1.349	422	7
70.51	1.334	1.335	-621	22
71.53	1.318	1.318	043	8
72.19	1.307	1.307	-441	18
72.55	1.297	1.298	530	8
73.02	1.294	1.295	242	14
74.17	1.277	1.278	-206	10
74.33	1.275	1.275	025	38
74.63	1.267	1.267	150	12
75.33	1.260	1.260	-335	7
76.58	1.239	1.239	-244	6

Tabla 12: Continuación

2θ _{obs} (mm)	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	h k l	I/I ₁
77.80	1.230	1.230	-516	5
78.33	1.219	1.219	-152	11
78.50	1.204	1.205	-116	17
80.35	1.194	1.194	-444	9
81.43	1.181	1.181	423	9

IV.2.6.- $\text{Na Zn}_2 (\text{OH}) (\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Constantes de la malla: $a = 8.976 (1) \text{ \AA}$ $b = 6.334 (1)$ $c = 7.536 (2)$ $\beta = 114.87 (1)^\circ$

Tabla 17.- Puesta de índices al diagrama de polvo de



$2\theta_{\text{obs}} (\text{mm})$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{cal}} (\text{\AA})$	$h k l$	I/I_1
12.00	6.87	6.85	001	37
17.72	5.00	5.00	110	77
19.09	4.648	4.648	-111	23
20.19	4.398	4.406	-201	5
21.84	4.069	4.071	200	6
24.65	3.611	3.615	111	47
		3.420	-202	
26.07	3.417	3.419	002	92
27.59	3.232	3.238	-112	81
28.22	3.162	3.166	020	22
29.94	2.984	2.989	201	73
31.11	2.874	2.873	021	80
33.10	2.706	2.705	-311	82
34.90	2.570	2.572	-221	100
35.40	2.535	2.535	-312	54
35.95	2.498	2.495	310	20
		2.500	220	
36.10	2.488	2.483	-203	< 5

Table 12.- Continuación

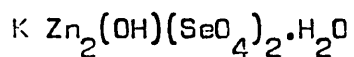
$2\theta_{\text{obs}}$ (°)	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	h k l	I/I ₁
35.74	2.324	2.324	-222	41
39.54	2.279	2.279	003	10
40.53	2.223	2.223	-401	14
41.04	2.199	2.201	202	23
41.57	2.173	2.173	221	7
42.57	2.147	2.145	-313	< 5
43.14	2.096	2.097	311	5
44.35	2.042	2.043	130	5
44.55	2.037	2.035	400	6
44.95	2.016	2.017	-131	< 5
46.46	1.954	1.954	-223	12
47.76	1.904	1.904	131	12
47.86	1.897	1.897	113	12
48.26	1.885	1.884	-204	< 5
48.46	1.842	1.842	-132	13
50.11	1.820	1.820	-421	< 5
50.46	1.808	1.808	-422	16
51.66	1.762	1.760	401	8
53.10	1.724	1.724	-331	38
53.51	1.712	1.712	420	57
54.06	1.696	1.696	-511	5
54.40	1.686	1.685	-423	85
55.09	1.667	1.667	330	< 5
55.73	1.649	1.649	-513	14
56.02	1.620	1.619	-224	18
58.41	1.579	1.577	510	44
59.64	1.550	1.549	-333	< 5

Tabla 12.- Continuación

$2\theta_{\text{obs}} (\text{mm})$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{cal}} (\text{\AA})$	h k l	I/I ₁
60.16	1.537	1.538	421	17
61.76	1.501	1.502	223	16
62.12	1.494	1.494	402	7
63.37	1.467	1.469	-603	13
64.06	1.453	1.453	-601	5
64.31	1.448	1.447	133	6
64.66	1.437	1.437	-242	19
65.95	1.416	1.416	511	< 5
66.85	1.399	1.399	241	23
67.66	1.384	1.385	-134	12
68.71	1.366	1.366	-532	7
69.51	1.352	1.352	-622	35
70.97	1.328	1.328	-533	6
71.42	1.320	1.320	-621	8
72.67	1.301	1.300	043	< 5
73.47	1.283	1.289	530	10
75.03	1.251	1.251	-713	8
75.23	1.208	1.209	314	7
82.08	1.174	1.175	-625	7
83.23	1.160	1.160	243	9
84.63	1.444	1.444	710	5

IV.2.7.- $\text{K Zn}_2(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Constantes de la malla: $a = 9.082 (2) \text{ \AA}$ $b = 6.443 (1)$ $c = 7.681 (2)$ $\beta = 114.07 (2)^\circ$

Tabla 12.- Puesta de índices al diagrama de polvo de



$2\theta_{\text{obs}} (\text{mm})$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{cal}} (\text{\AA})$	$h k l$	I/I_1
12.59	7.03	7.01	001	37
17.37	5.10	5.09	110	62
18.77	4.73	4.72	-111	26
19.86	4.47	4.46	-201	5
24.05	3.700	3.701	111	20
25.00	3.467	3.463	-202	67
27.03	3.298	3.298	-112	96
27.66	3.222	3.222	020	12
29.12	3.066	3.063	201	100
30.51	2.929	2.928	021	69
32.05	2.742	2.740	-311	51
34.39	2.607	2.609	-221	90
34.94	2.567	2.564	-312	25
35.24	2.546	2.544	220	20
35.53	2.526	2.524	-203	11
37.87	2.375	2.372	022	18
38.12	2.360	2.358	-222	22
38.47	2.340	2.337	003	< 5

Tabla 13.- Continuación

2θ obs (mm)	d obs (Å)	d cal (Å)	h k l	I/I ₁
33.67	2.261	2.261	202	21
40.61	2.221	2.220	221	8
40.11	2.145	2.144	311	< 5
43.61	2.075	2.073	400	6
44.11	2.053	2.051	-131	< 5
45.66	1.986	1.986	-223	9
46.70	1.945	1.947	113	14
47.30	1.921	1.920	-204	5
48.10	1.891	1.892	023	5
48.60	1.873	1.874	-132	10
48.24	1.850	1.850	222	9
48.74	1.833	1.831	-422	6
50.00	1.800	1.802	-114	< 5
		1.753	004	
52.16	1.752	1.753	203	32
52.48	1.743	1.743	420	16
53.67	1.707	1.706	-423	38
55.12	1.666	1.666	-513	< 5
56.73	1.649	1.649	-224	21
57.20	1.610	1.610	040	20
58.74	1.571	1.572	-333	20
		1.539	024	
60.00	1.539	1.539	223	13
60.43	1.531	1.531	402	8
62.52	1.485	1.486	-315	7
62.62	1.479	1.480	133	7

Table 10.- Continuación

2θ obs (mm)	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	h k l	I/I ₁
66.67	1.473	1.475	-601	6
66.36	1.467	1.467	313	5
66.60	1.461	1.460	-242	8
66.43	1.426	1.425	241	15
		1.397	-604	
67.06	1.396	1.396	332	< 5
67.73	1.383	1.383	-225	< 5
68.40	1.371	1.372	-531	15
68.30	1.355	1.357	-243	< 5
70.05	1.343	1.344	-533	< 5
72.00	1.311	1.312	242	7
74.50	1.272	1.272	440	< 5
74.90	1.267	1.268	-206	8
75.75	1.255	1.255	-316	7
76.30	1.241	1.241	314	< 5
77.35	1.233	1.233	333	< 5
78.26	1.221	1.221	-152	5
		1.186	243	
81.01	1.186	1.186	044	< 5

Iv.2.3.- $\text{K Zn}_2(\text{OH})(\text{Cr O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

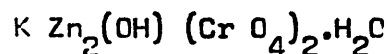
Constantes de la malla elemental $a = 9.253 (2) \text{ \AA}$

$b = 6.359 (1)$

$c = 7.742 (2) \text{ \AA}$

$\beta = 114.95 (2)$

Tabla 19. - Puesta de índices al diagrama de polvo de



$2\theta_{\text{obs}} (\text{mm})$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{cal}} (\text{\AA})$	$h k l$	I/I_1
12.61	7.01	7.01	001	71
17.54	5.05	5.06	110	37
19.79	4.722	4.719	-111	23
19.54	4.542	4.542	-201	15
21.10	4.192	4.194	200	8
24.13	3.688	3.688	111	13
25.25	3.521	3.520	-202	66
26.00	3.304	3.307	-112	81
27.03	3.177	3.179	020	5
29.00	3.070	3.074	201	91
30.97	2.896	2.896	021	74
32.27	2.774	2.774	-311	64
34.47	2.601	2.601	-312	100
34.62	2.590	2.593	112	49
35.17	2.551	2.552	-203	16
35.47	2.530	2.534	220	21
		2.356	002	
38.16	2.358	2.359	-222	52

Tabla 12.- Continuación

2θ obs (mm)	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	h k l	I/I ₁
33.51	2.337	2.340	003	< 5
35.31	2.291	2.292	-401	< 5
36.00	2.261	2.262	202	24
40.01	2.211	2.210	221	< 5
43.16	2.095	2.097	400	7
44.66	2.029	2.029	-131	< 5
45.80	1.989	1.990	-223	18
46.75	1.943	1.944	113	11
47.35	1.919	1.919	131	< 5
48.35	1.882	1.884	023	12
48.99	1.859	1.859	-421	13
49.44	1.843	1.843	222	13
51.80	1.759	1.759	-404	27
52.10	1.752	1.752	203	36
52.33	1.746	1.747	-331	32
53.18	1.722	1.722	-423	45
53.93	1.700	1.700	-332	5
54.32	1.691	1.689	330	< 5
55.62	1.652	1.653	-224	18
56.30	1.590	1.590	040	24
56.65	1.574	1.573	421	51
58.64	1.550	1.550	041	< 5
60.24	1.536	1.536	024	27
61.18	1.514	1.513	-603	< 5
61.87	1.497	1.497	-601	7
63.27	1.469	1.470	133	11

Tabla 19.- Continuación

$2\theta_{\text{obs}}$ (°)	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	h k l	I/I_1
64.26	1.449	1.449	-242	15
68.10	1.413	1.412	241	18
		1.387	-225	
67.45	1.388	1.390	332	24
69.02	1.378	1.378	-531	< 5
69.36	1.355	1.355	-621	< 5
69.65	1.349	1.349	-243	< 5
71.70	1.316	1.315	530	< 5
72.00	1.302	1.302	-442	< 5
73.75	1.284	1.284	025	25
74.50	1.273	1.274	-534	< 5
75.10	1.264	1.264	-316	< 5
76.50	1.245	1.245	-714	< 5
77.65	1.229	1.229	333	< 5
77.30	1.208	1.208	-152	< 5
81.70	1.178	1.178	044	11

En la tabla 20 se dan las constantes y volúmenes de las mallas elementales para esta serie de compuestos, así como los datos sacados de la bibliografía para la Natrocalcita y la Kalicalcita.

T A B L A 20

CONSTANTES Y VOLUMENES DE LAS MALLAS ELEMENTALES MONOCLÍNICAS

<u>Compuestos</u>	<u>a(Å)</u>	<u>b(Å)</u>	<u>c(Å)</u>	<u>β°</u>	<u>V(Å³)</u>
NaCu ₂ (OH)(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	8.75	6.16	7.44	118.67	351.9 (64)
KCu ₂ (OH)(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	8.957	6.251	7.626	117.37	381.7 (65)
KZn ₂ (OH)(CrO ₄) ₂ ·H ₂ O	9.253(2)	6.359(1)	7.742(2)	114.95	413.0(3)
KCo ₂ (OH)(SeO ₄) ₂ ·H ₂ O	9.064(2)	6.473(1)	7.676(1)	113.94(1)	411.6(3)
NaNi ₂ (OH)(SeO ₄) ₂ ·H ₂ O	8.869(1)	6.259(1)	7.506(1)	114.55(1)	378.9(2)
KNi ₂ (OH)(SeO ₄) ₂ ·H ₂ O	9.007(1)	6.350(1)	7.670(1)	113.44(1)	402.5(2)
NaCu ₂ (OH)(SeO ₄) ₂ ·H ₂ O	9.051(1)	6.297(1)	7.671(1)	118.45(1)	384.4(2)
KCu ₂ (OH)(SeO ₄) ₂ ·H ₂ O	9.184(1)	6.416(1)	7.816(1)	117.26(1)	409.4(2)
NaZn ₂ (OH)(SeO ₄) ₂ ·H ₂ O	8.976(2)	6.335(1)	7.536(2)	114.87(2)	388.8(4)
KZn ₂ (OH)(SeO ₄) ₂ ·H ₂ O	9.082(2)	6.443(1)	7.681(2)	114.07(2)	410.4(4)

La comparación de los datos obtenidos de diagramas roentgenográficos de polvo muestran que todos estos compuestos con malla elemental monoclinica pertenecen al mismo tipo estructural que el determinado para el "amarillo de zinc".

Además se pone de manifiesto la isotipia de este grupo de compuestos con el mineral Natrocalcita de fórmula bruta $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, cuya estructura fué determinada en 1950 por Rumanova y Wolodina (64), y que puede ser considerada como sal estructural tipo de esta serie de compuestos por sustitución de los grupos sulfatos por cromatos o seleniatos.

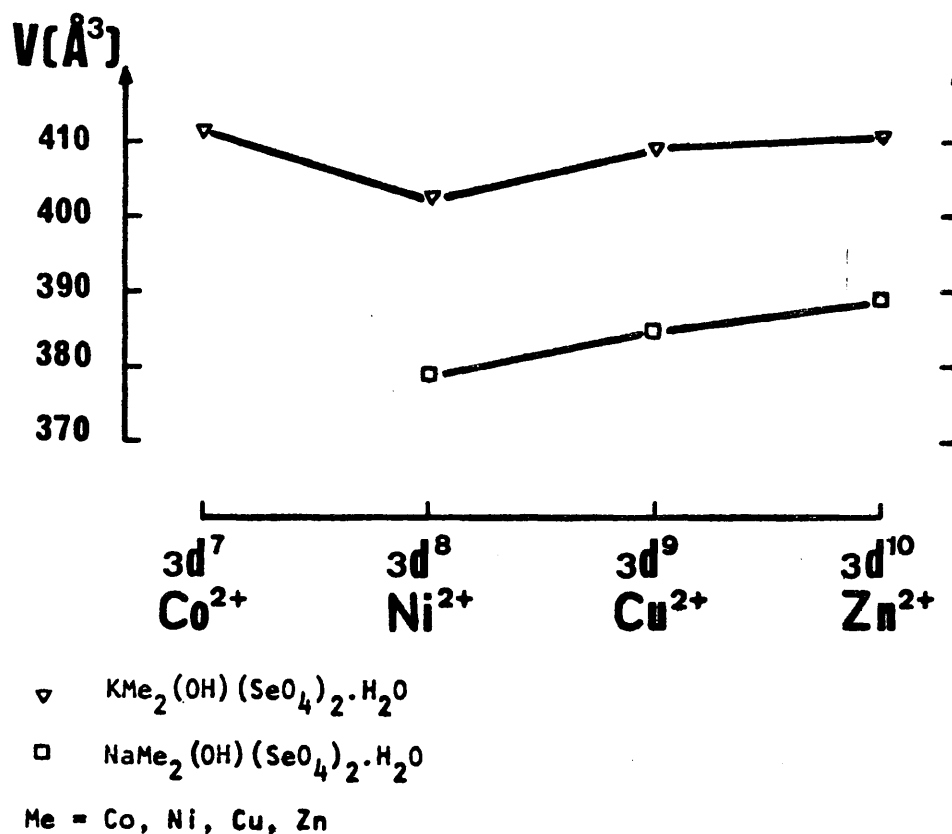


Fig. 11.- Volúmenes de las celdillas elementales, V , frente al número de electrones 3d de los iones Me^{2+} .

Esta relación de isotipia está, además, confirmada por el hecho de que los volúmenes de las mallas elementales se comportan de acuerdo con los radios iónicos del átomo central divalente (66) y, naturalmente, del radio del metal alcalino. En la figura 11 se ha hecho una representación de los volúmenes de las mallas elementales de $\text{NaM}_2(\text{II})(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y de $\text{KM}_2(\text{II})(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ frente al número de electrones 3d de los iones $\text{M}^{2+}(\text{II})$.

De acuerdo con las predicciones de la teoría del campo del cristal, cuando estos elementos metálicos se encuentran en combinación, se necesita un espacio mínimo para los compuestos de níquel (II), lo que hace que los compuestos en que interviene el níquel sean los más compactos. Efectos similares han sido observados en otras combinaciones, en las que intervienen elementos metálicos Me^{2+} de transición, por Oswald (87) para las series $\text{MeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{MeSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; y por Oswald y Feitknecht (88) para una serie de hidroxialogenuros de fórmula $\text{Me}_2(\text{OH})_3 \text{X}$, siendo $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

De la comparación de los hidroxiseleniatos estudiados, con cuatro cationes de transición diferentes, se observa que la conducta cristaloquímica específica del cobre (II) no se pone demasiado de manifiesto, ya que en el estudio de los parámetros cristalinos al pasar de Ni^{2+} a Cu^{2+} o de Zn^{2+} a Cu^{2+} tiene lugar un aumento perceptible del ángulo monoclinico β , pero, por el contrario, una comparación de los ejes cristalográficos o de sus relaciones (a/b , a/c , o b/c) no nos muestra influencia alguna de la deformación que, con seguridad, debe existir en el octaedro de cobre. Esta constatación de que las constantes de la malla elemental no están influenciadas, de una forma evidente, por la conducta individual de los diferentes cationes de transición es válida para todos nuestros hidroxiseleniatos, y puede ser atribuida probablemente al

hecho de que la unión de cadenas de octaedros, $Me(II) - O$, se hace a través de grupos seleniados y de iones alcalinos bastantes voluminosos; además, las propiedades de los cationes metálicos, que son frecuentemente determinantes de la estructura, pueden ser superpuestas por la colocación de grupos OH y H_2O muy dependientes de los puentes de hidrógeno. Como consecuencia de esto, es posible que la deformación sea tan pequeña que no se manifieste.

De acuerdo con el tamaño relativamente parecido entre grupos SeO_4^{2-} y CrO_4^{2-} , esta relación de isotipía entre hidroxiseleniados e hidroxicromatos no debe sorprender, pero es interesante constatar aquí que no hemos podido obtener compuestos tales como el hidroxisulfato de zinc y potasio que guarde una relación de isotipía con los anteriores, de forma que son únicamente los pares $Na/Cu/SeO_4$ y $K/Cu/SeO_4$ los que son isotípicos con los demás hidroxiseleniados y con el "amarillo de zinc". Creemos que dado el tamaño más pequeño del ión SO_4^{2-} , en relación con los otros dos, sólo el catión Cu^{2+} , por su deformación tetragonal, guarda una relación de radio con el ión SO_4^{2-} suficiente para que la isotipía se verifique.

V. CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAROJO

V. CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

A partir de los datos de espectroscopía de infrarojo para el hidroxicromato de zinc y potasio, se han comparado las distancias O - H ... O deducidas de las posiciones de las bandas de vibración de valencia de los grupos OH con las calculadas en la determinación estructural.

Asimismo se han estudiado los espectros de infrarojo de los hidroxiseleniats dobles, y muy particularmente de las vibraciones del agua y de los grupos OH. A partir de este estudio se pudieron predecir distancias O...O que corresponderían a uniones por puente de hidrógeno en algunos de estos compuestos.

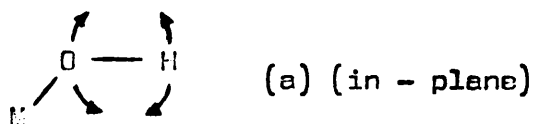
V.1.- VIBRACIONES DEBIDAS A LOS GRUPOS OH Y AL AGUA

Cuando la vibración de los átomos en una molécula va acompañada de una variación en el momento eléctrico, ese movimiento puede ser producido por una absorción de energía de igual frecuencia que la del oscilador, pudiéndose así observar las bandas de absorción del espectro infrarrojo correspondiente a dicha sustancia.

En el caso de grupos OH, debido a la pequeña masa del átomo de hidrógeno, las vibraciones de este átomo están con frecuencia poco influenciadas por los demás átomos de la molécula, y se pueden considerar, o solo vibraciones de valencia, o solo de deformación. En un compuestos con agrupaciones MOH pueden existir vibraciones de valencia $\nu(\text{OH})$:



y dos clases de vibraciones de deformación $\delta(\text{OH})$:



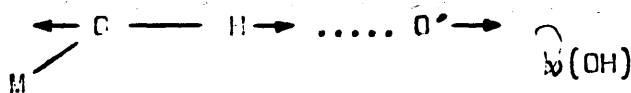
(a) las flechas dan el desplazamiento principal durante la vibración.
 (b) los signos + y - dan los movimientos de la vibración perpendicular a la dirección de la unión O - H.

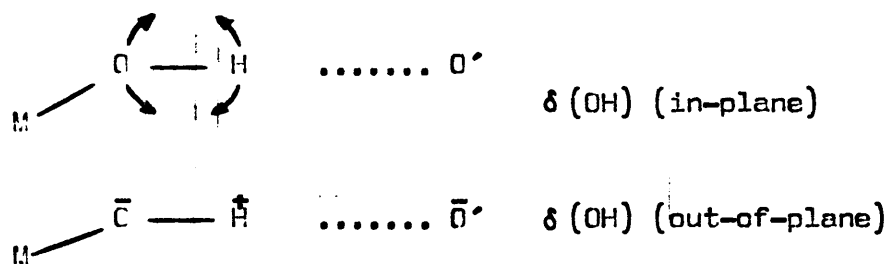
llamadas generalmente vibraciones de libración (del inglés: librational mode). Se pueden esperar pues, en este caso, tres vibraciones de los grupos OH.

En las sustancias cristalinas, que contienen varias moléculas por malla elemental, las vibraciones se acoplan y pueden observarse un número variable de bandas de absorción, de acuerdo con la simetría.

Para un mismo compuesto se pueden observar varios tipos de agrupaciones OH (libres y asociadas), y obtener simultáneamente las bandas para las distintas asociaciones.

El interés de los espectros de absorción de infrarrojos se cifra en el hecho de que se pueden estudiar las uniones por puentes de hidrógeno $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$ entre el hidrógeno del grupo OH y otro oxígeno. En este caso, las tres formas de vibración son esquematizables de la manera siguiente:





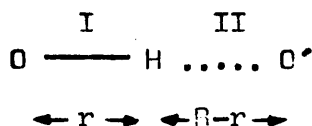
Para agrupaciones OH libres, las bandas aparecen aproximadamente entre 3.700 y 3.600 cm^{-1} , y se ensanchan y se desplazan a más bajas frecuencias cuando hay uniones por puentes de hidrógeno, pudiéndose desplazar en casos extremos hasta 1.700 cm^{-1} (70). El valor de las frecuencias de vibración $\nu(OH)$ está, pues, en estrecha relación con la distancia $O-H...O$. Diversos autores han dado esta dependencia: Lord (71), Rundle (72), Pimentel (73), Nakamoto (74), Schwarzmán (75), Glemser (76), Bellamy (77) y Lippincott (78).

La relación antes dicha entre $\nu(OH)$ y la distancia $O-H...O'$ está representada en el trabajo de Glemser por una curva empírica. Por el contrario, Bellamy y Owen han intentado formular esta relación por una ley general, con la ayuda de la función potencial (6-12) de Lennard-Jones, y suponiendo que las fuerzas de repulsión entre O y O' en la unión puente de hidrógeno provienen esencialmente de fuerzas de Van der Waals. Tomando R como distancia $O-H...O'$ y d como suma de los radios de colisión (3.55 \AA para $O-H-O$), la desviación $\Delta\nu$ de 3.700 cm^{-1} se calcula a partir de la fórmula:

$$\Delta\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 50 \left\{ \left(\frac{d}{R} \right)^{12} - \left(\frac{d}{R} \right)^6 \right\}$$

El modelo unidimensional, propuesto por Lippincott y Schröder (78), se basa en las hipótesis siguientes:

- el hidrógeno que forma puente se encuentra situado en la línea que une los dos oxígenos.
- existe una repulsión de van der Waals entre los dos oxígenos, potencial de repulsión ($V_{rep.}$).
- existe, entre los dos oxígenos, un potencial electrostático ($V_{el.stat.}$).
- la energía del potencial del aumento de la longitud del enlace (variación de r ó de $R - r$) puede ser representada por una función V_I o V_{II} , siendo V_I (V_{II}) una función de la energía de disociación de la constante de fuerza de la unión, O - H, y de las distancias R y r .



De esta forma, el potencial total de este modelo se puede expresar como sigue:

$$V = V_I + V_{II} + V_{(rep.)} + V_{(el. stat.)}$$

A partir de esta función se puede calcular la relación entre $\Delta \nu(\text{OH})$ y R .

Las curvas propuestas concuerdan bastante bien en la zona de alrededor de 3.500 cm^{-1} , sin embargo, para número de ondas mayores y menores, muestran ciertas desviaciones unas de otras.

El agua posee, en general, dos vibraciones de valencia, simétrica y antisimétrica, en la región de 3.200 a 3.600 cm^{-1} , y una vibración de deformación angular en la zona de 1.600 cm^{-1} , añadiendo movimientos de rotación y traslación impe-

didos en las regiones de baja frecuencia (librations modes) (79). La banda de deformación a 1.595 cm^{-1} , para el agua gaseosa, se des^{pl}aza a mayor número de ondas al aumentar la fortaleza de los enla^{ce}s por puentes de hidrógeno (80).

Para tener certeza en la asignación de bandas de infrarrojo a vibraciones de valencia o de deformación de grupos OH, es indispensable reemplazar los átomos de hidrógeno por átomos de deuterio. Los cambios de masa van acompañados de una variación en la energía cinética y, por tanto, de una variación de las frecuen^{ci}as de vibración correspondientes al variar la masa de simple a doble.

Considerando aisladamente el grupo OH, con débi^les amplitudes, se le puede aplicar la teoría del oscilador armóni^{co}:

$$\nu(\text{OH}) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{f/\mu}; \quad \nu(\text{OD}) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{f/\mu'} \quad y$$

$$\frac{\nu(\text{OH})}{\nu(\text{OD})} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu'}} = 1.374$$

siendo f la constante de fuerza del oscilador,

μ y μ' masas reducidas del hidrógeno y del deuterio, expresadas como:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_O} + \frac{1}{m_H}; \quad \frac{1}{\mu'} = \frac{1}{m_O} + \frac{1}{m_D}$$

El valor de 1.374 puede venir modificado; cuando existen uniones por puentes de hidrógeno, el desplazamiento de $\nu(\text{OD})$ es más débil, y también el cociente, al estar más fuertemente ligado el OH (81), es decir, la fuerza de oscilación disminuye menos para OD que para OH, y OD se dilata menos que OH. En cuanto a vibraciones de deformación, las uniones fuertes por puente de hidrógeno provocan un aumento de la fuerza de vibración, y el cociente $\delta(\text{OH})/\delta(\text{OD})$ será más grande.

Aparte de las uniones por puentes de hidrógeno, pueden existir acoplamientos, modificando las posiciones de las bandas, sobre todo cuando dos vibraciones presentan una misma simetría y número de ondas parecidos; este acoplamiento puede intervenir en la vibración OH, pero no necesariamente en la OD o, inversamente, el desplazamiento por isotipia será mayor o menor que el esperado teóricamente.

Otro factor que influye en la relación de isotipía es el coeficiente de anarmonicidad que puede dar lugar a relaciones de 1.2, sin que por ello tengan que existir fenómenos de acoplamiento.

V. 2. VIBRACIONES DEBIDAS AL ION SELENIATO

El ión seleniato, semejante al sulfato, posee una simetría tetraédrica impuesta por el estado de vibración sp^3 , el que se le puede asignar el grupo puntual Td. Estudios sobre las vibraciones Td muestran que el espectro debe tener cuatro frecuencias normales de vibración:

$$A_1 + E + 2 F_2$$

Para iones seleniatos libres, las bandas aparecen, según Nakamoto (12), a:

$$\nu_1(A_1) 833 \text{ cm}^{-1}, \nu_2(E) 335 \text{ cm}^{-1}, \nu_3(F_2) 875 \text{ cm}^{-1} \text{ y } \nu_4(F_2) 432 \text{ cm}^{-1}$$

De ellos, y según las reglas de exclusión mutua, sólo ν_3 y ν_4 pueden ser activas en el espectro de absorción de infrarrojo, mientras que ν_1 y ν_2 son activas en Raman.

Cuando las moléculas o iones con simetría Td interaccionan con otros iones o moléculas, tiene lugar una nueva redistribución de la densidad electrónica, y se produce una disminu-

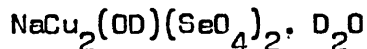
ción en la simetría. Este cambio conduce a un desplazamiento y desdoblamiento de las bandas, tanto en Raman como en Infrarrojo.

Un cambio en la simetría de Td a C_{3v} trae consigo un desdoblamiento de las bandas con frecuencias ν_3 y ν_4 en dos componentes; cuando el cambio es de Td a C_{2v} existe un desdoblamiento en tres componentes y, además, en ambas transformaciones, aparecen las bandas prohibidas ν_1 y ν_2 como resultado de la suspensión de las reglas de selección.

V. 3. EXPERIMENTAL

El registro de los espectros de infrarrojo fue tomado en transmisión con un espectrógrafo de red de doble haz, Beckman IR - 12, en el margen 4.000 a 400 cm^{-1} , utilizando la técnica de pastillas de bromuro de potasio, con una concentración de muestra de, aproximadamente, un 2%.

Se han registrado espectros de todos nuestros compuestos y del compuesto deuterado:



Este compuesto deuterado ha sido sintetizado a partir de soluciones 1.5 M del seleniato alcalino, y del seleniato de cobre deshidratado en agua deuterada. A la mezcla caliente se añadió un 20% del deuterio-óxido de sodio, sobre la cantidad teórica para precipitar el hidróxido de M(II). La sustancia obtenida fue identificada por rayos X como la correspondiente deuterosal básica.

V. 4. VIBRACIONES DEL $KZn_2(OH)(CrO_4)_2 \cdot H_2O$ EN LA REGION 3.000 - 2.600 cm^{-1} .

La asignación de bandas debidas a las vibraciones del ión cromato ha sido discutida en anteriores trabajos por Bond (21, 23) para este compuesto.

Como ya ha sido expuesto, existe una correlación entre la posición de las bandas, debidas a vibraciones de valencia $\nu(OH)$ en el espectro de infrarrojo, y las distancias O-H...O. Es, pues, interesante comparar las distancias deducidas de la resolución estructural con las distancias calculadas teóricamente a partir de las posiciones de estas bandas. En la tabla 21 se da una comparación entre distancias roentgenográficas y distancias espectroscópicas, deducidas de las correspondientes curvas teóricas.

T A B L A 21

Distancias O-H ... O en $KZn_2(OH)(CrO_4)_2 \cdot H_2O$

$\nu(OH) (cm^{-1})$	O....O (\AA)			
	Lennard-Jones	Glemser-Hartert	Lippincott-Schroeder	R - X
3.440	2.82	2.86	2.88	{ 2.86 2.88
3.200	2.68	2.73	2.74	2.57

Los valores en la región 3.440 cm^{-1} se corresponden con las dos distancias estructurales para puentes de hidrógenos de 2.86 y 2.88 \AA .

Las pequeñas divergencias entre las distancias calculadas y las determinadas por Rayos - X en la región 3.200 cm^{-1} no son de extrañar, y se encuentran con mucha frecuencia en la bibliografía (70); por una parte, la banda de infrarrojo en esta re-

gión se hace sensiblemente más ancha a medida que disminuye la distancia O-H ... O, y la determinación de la posición exacta de un máximo es bastante arbitraria; por otra, la relación entre la disminución de los valores $\nu(\text{OH})$ y la reducción de las distancias O-H ... O es, ciertamente, más compleja que lo que indican las tres curvas sacadas de datos, que no pueden tener en cuenta todos los factores que influyen en los puentes de hidrógeno como, por ejemplo, la no linealidad del puente O-H ... O.

V. 5. ESPECTRO DE INFRARROJO DE $\text{Na Cu}_2(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

En la figura 12 se muestra el espectro de esta substancia. La asignación de bandas se encuentra en la tabla 22.

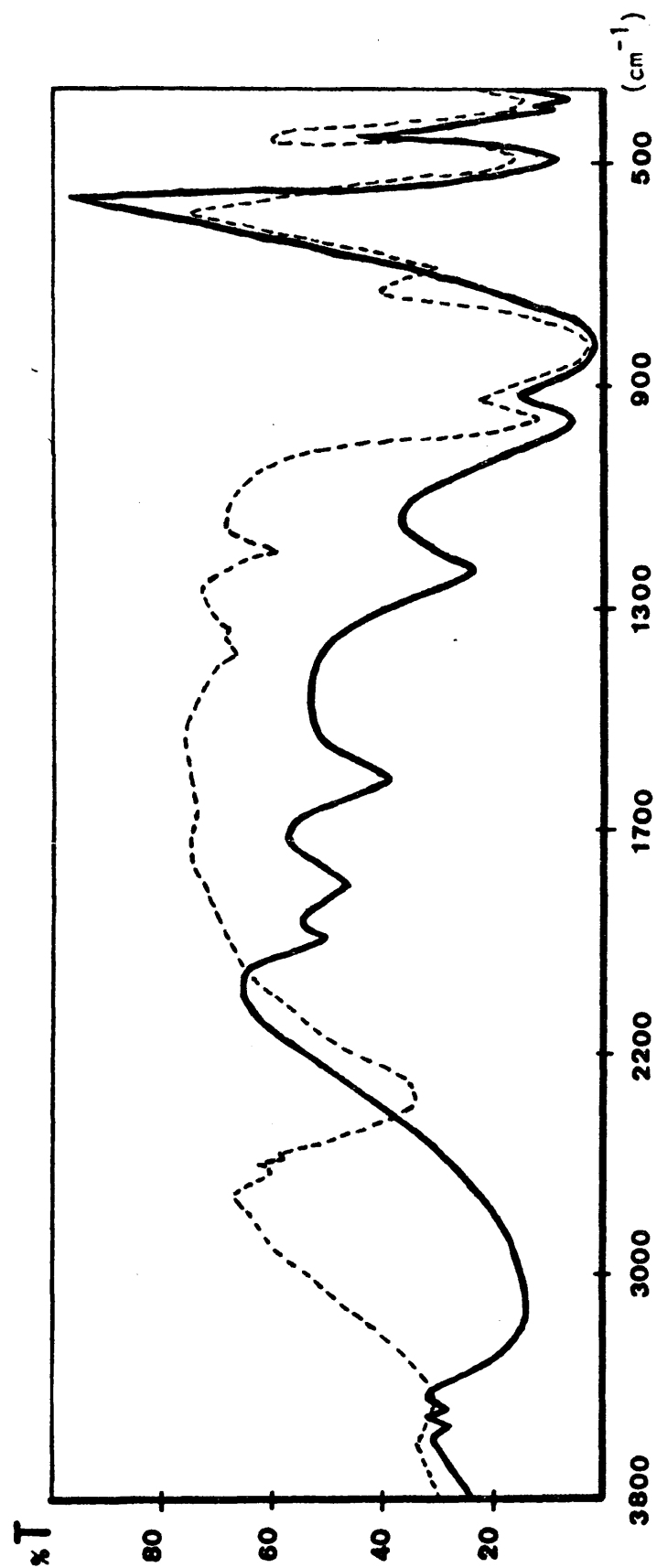


Fig. 12.- Espectro Infrarrojo de (—) $\text{NaCu}_2(\text{OH})\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y (-----) $\text{NaCu}_2(\text{OD})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$

T A B L A 22

ASIGNACIÓN DE VIBRACIONES AL $\text{Na Cu}_2(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{NaCu}_2(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (cm^{-1})	Asignación	$\text{NaCu}_2(\text{OD})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$ (cm^{-1})	Asignación	$\mu\text{H}/\mu\text{D}$
3.548	$\nu(\text{OH})$	2.635	$\nu(\text{OD})$	1.35
3.490	γ	2.580	γ	1.35
3.180	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	2.350	$\nu(\text{D}_2\text{O})$	1.35
1.887	$\delta(\text{H}_2\text{O}) + \text{T}(\text{H}_2\text{O})$	1.385	$\delta(\text{D}_2\text{O}) + \text{T}(\text{D}_2\text{O})$	1.36
1.795		1.330		1.35
1.600	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1.185	$\delta(\text{D}_2\text{O})$	1.34
1.220	$\delta(\text{OH})$	(*)		
960	$\nu_3(\text{SeO}_4)$	960	$\nu_3(\text{SeO}_4)$	
	γ	694	$\delta(\text{OD})$ o $\nu\text{R}(\text{D}_2\text{O})$	
880 - 780	$\nu_3(\text{SeO}_4)$ y $\nu_1(\text{SeO}_4)$	880-780	$\nu_3(\text{SeO}_4)$ y $\nu_1(\text{SeO}_4)$	
480		480		
405	$\nu_4(\text{SeO}_4)$	405	$\nu_4(\text{SeO}_4)$	
390		390		

(*) solapada por la banda intensa y ancha del ion seleniato

Vibraciones de valencia del H_2O y de los grupos OH

En las zonas de altas frecuencias aparecen tres bandas, las dos primeras bien marcadas a 3.540 y 3.490 cm^{-1} , la tercera muy ancha con el máximo aproximadamente a 3.180 cm^{-1} , las cuales pueden ser asignadas a vibraciones de valencia del grupo OH o de la molécula de agua, y que se desplazan por deuteración, con un factor de 1.35 en los tres casos, a más bajas frecuencias, de acuerdo con las previsiones teóricas y que confirman dicha asignación.

Las posiciones de las dos primeras bandas corresponden a grupos OH con uniones débiles por puentes de hidrógeno, mientras que la tercera, mucho más ancha y con máximo a 3.180 cm^{-1} , mostraría la existencia de grupos OH ligados más fuertemente. En la tabla 23 se dan las distancias O ... O deducidas teóricamente a partir de las posiciones de estas bandas.

T A B L A 23

Distancias O-H ... O en $\text{NaCu}(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

<u>$\nu(\text{OH})(\text{cm}^{-1})$</u>	<u>O ... O (\AA)</u>		
	Lennard-Jones	Glemser-Hartert	Lippincott-Schroeder
3.540	2.91	3.10	2.98
3.490	2.85	2.93	2.92
3.180	2.69	2.73	2.74

Estas distancias, comparadas con las calculadas por Rayos - X en el compuesto isoestructural $\text{KZn}_2(\text{OH})(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Tabla 21, están dentro de lo que cabría esperar.

Bandas entre 2.000 y 1.000 cm^{-1}

De todos los hidroxiseleniatos estudiados, sólo en éste aparecen dos bandas débiles a 1.887 y 1.795 cm^{-1} , que se desplazan por deuteración con factores 1.36 y 1.35, respectivamente. Según Lutz (84), estas bandas pueden ser asignadas a una combinación de la vibración de deformación, $\delta(\text{H}_2\text{O})$, y de translación impedida, $\tau(\text{H}_2\text{O})$ del agua de cristalización. Esta asignación es muy probable, pero no ha podido evitarse una cierta inseguridad, ya que la zona entre 300 y 100 cm^{-1} no ha sido estudiada en este trabajo.

La banda de absorción de la vibración de deformación interna del agua, $\delta(\text{H}_2\text{O})$, aparece a 1.600 cm^{-1} , y en el compuesto deuterado a 1.185 cm^{-1} , con una razón de deuteración de 1.34. Esta banda indica que, en nuestros compuestos, existe agua con carácter de agua de cristalización. El desplazamiento de esta banda a números de ondas mayores, con respecto a la del agua en estado gaseoso, corresponde igualmente a una mayor fortaleza en el enlace por puentes de hidrógeno.

A 1.220 cm^{-1} aparece una banda correspondiente a la vibración de deformación de los grupos OH, $\delta(\text{OH})$. La correspondiente banda en el compuesto deuterado debe caer en la región de las bandas anchas e intensas del ion seleniato, y solapada por éstas.

Bandas por debajo de 1.000 cm^{-1}

La complejidad de esta zona es debida a que en ella se encuentran las bandas de vibración del ion seleniato y de deformación de los grupos OH o de la vibración Rocking, $\nu_R(\text{H}_2\text{O})$, de la molécula de agua.

La banda a 960 cm^{-1} , que aparece también en el compuesto deuterado, puede asignarse a la vibración ν_3 del ion seleniato. En esta zona se debe encontrar también una banda de deformación de grupos OH, $\delta(\text{OH})$, y una vibración $\nu(\text{H}_2\text{O})$ que se desplaza por deuteración a 694 cm^{-1} en una banda bien marcada.

En la zona $880 - 780\text{ cm}^{-1}$ aparece una intensa banda con un máximo muy acusado de absorción. Esta banda aparece también en el compuesto deuterado, y puede ser asignada a vibraciones ν_3 y ν_1 del ion seleniato. ν_3 se encuentra así desdoblada en, por lo menos, dos componentes. Este desdoblamiento de la vibración ν_3 del grupo seleniato y la aparición en infrarrojo de ν_1 ha sido ya observada por Zaitzev (85, 86) en seleniats dobles, y es consecuencia de una disminución en la simetría tetraédrica de Td a C_{3v} ó C_{2v} .

Aparecen tres bandas a 480, 405 y 390 cm^{-1} que no se desplazan en el compuesto deuterado, y que corresponden a la vibración ν_2 del ion seleniato. El desdoblamiento de esta banda en tres componentes correspondería, igualmente, a un descenso de simetría del grupo Td a C_{2v} ó C_s .

V. 6. ESPECTRO DE INFRARROJO DE $\text{K Cu}_2(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

En la fig. 13 se muestra el espectro de infrarojo de este compuesto.

La zona de la vibración de valencia de los grupos OH y de la molécula de agua, $\nu(\text{OH})$ y $\nu(\text{H}_2\text{O})$, respectivamente, viene representada por un máximo de absorción a 3.400 cm^{-1} y por una banda ancha con un máximo, aproximadamente a 3.240 cm^{-1} . Según se indica en la Tabla 21 para el hidroxicromato de zinc y potasio.

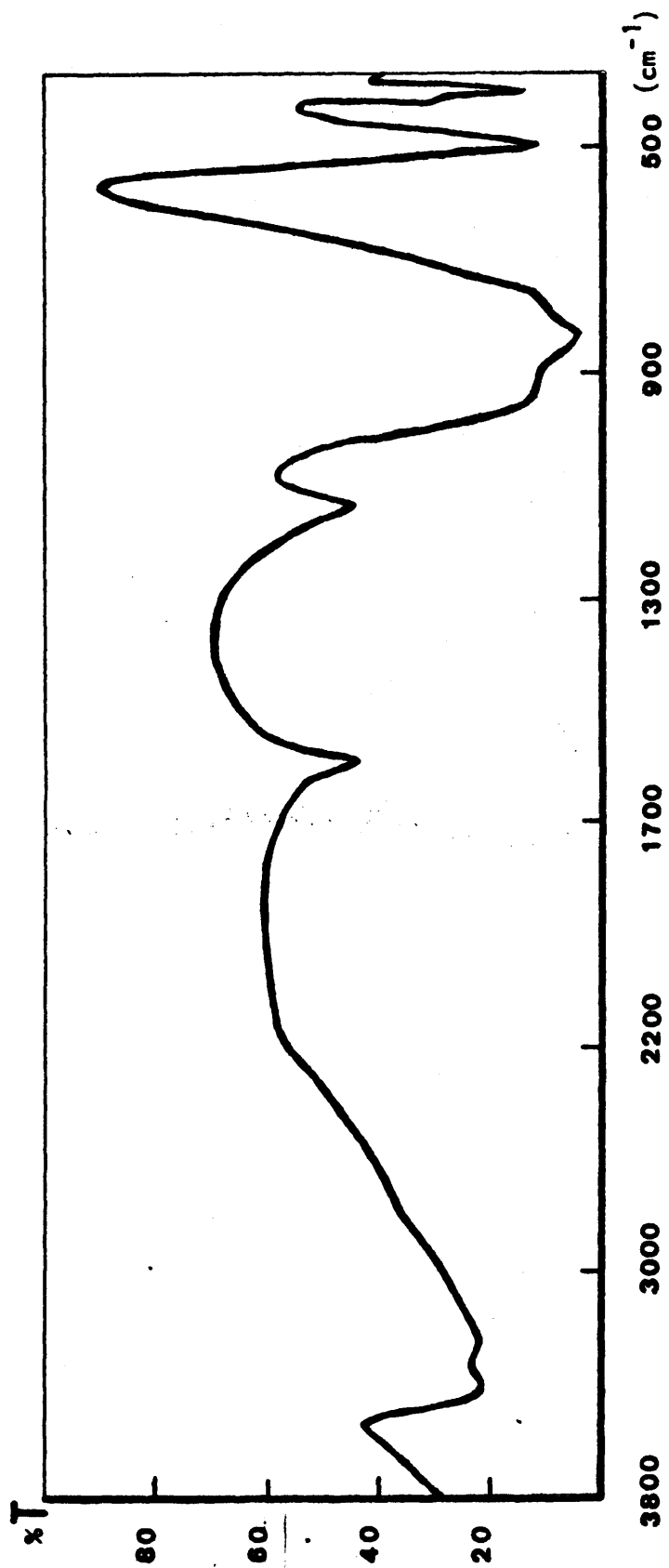


Fig. 13.- Espectro infrarrojo de $\text{KCu}_2(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

sio, estas bandas indicarian la presencia de grupos OH asociados por puentes de hidrógeno con distancias dentro de lo previsto.

La banda de deformación de la molécula de agua, $\delta(\text{H}_2\text{O})$, viene representada por un máximo de absorción a 1.595 cm^{-1} .

A 1.135 cm^{-1} se encuentra una banda correspondiente a la vibración de deformación de los grupos OH. Este compuesto no ha sido deuterado, pero, por analogía con el compuesto de sodio, éste parece ser la asignación más probable.

En la región $950\text{ a }770\text{ cm}^{-1}$, se encuentra una banda muy ancha, con un máximo de absorción a 830 cm^{-1} y dos hombros débiles a $930\text{ y }770\text{ cm}^{-1}$. En esta banda se encuentran, además de las vibraciones ν_3 y ν_1 del ion seleniato, vibraciones de deformación de grupos OH, $\delta(\text{OH})$, o la vibración Rocking del agua, $\nu_R(\text{H}_2\text{O})$.

Como se indicó para $\text{NaCu}_2(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, el desdoblamiento de ν_3 corresponde a un descenso en la simetría del grupo Td a C_{3v} ó C_{2v} .

A regiones más bajas en número de ondas, aparece una banda intensa con máximo a 490 cm^{-1} y un hombro débil a 410 cm^{-1} , y otra banda a 390 cm^{-1} que corresponden a la vibración desdoblada del ion seleniato ν_4 .

V. 7. ESPECTRO DE INFRARROJO DE $\text{K Co}_2(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

En la figura 14 se muestra el espectro IR de este compuesto.

En la región de vibración de valencia de los grupos OH y del agua aparece una banda muy ancha con un máximo a 3.420 cm^{-1} , que indica la presencia de grupos OH medianamente influidos

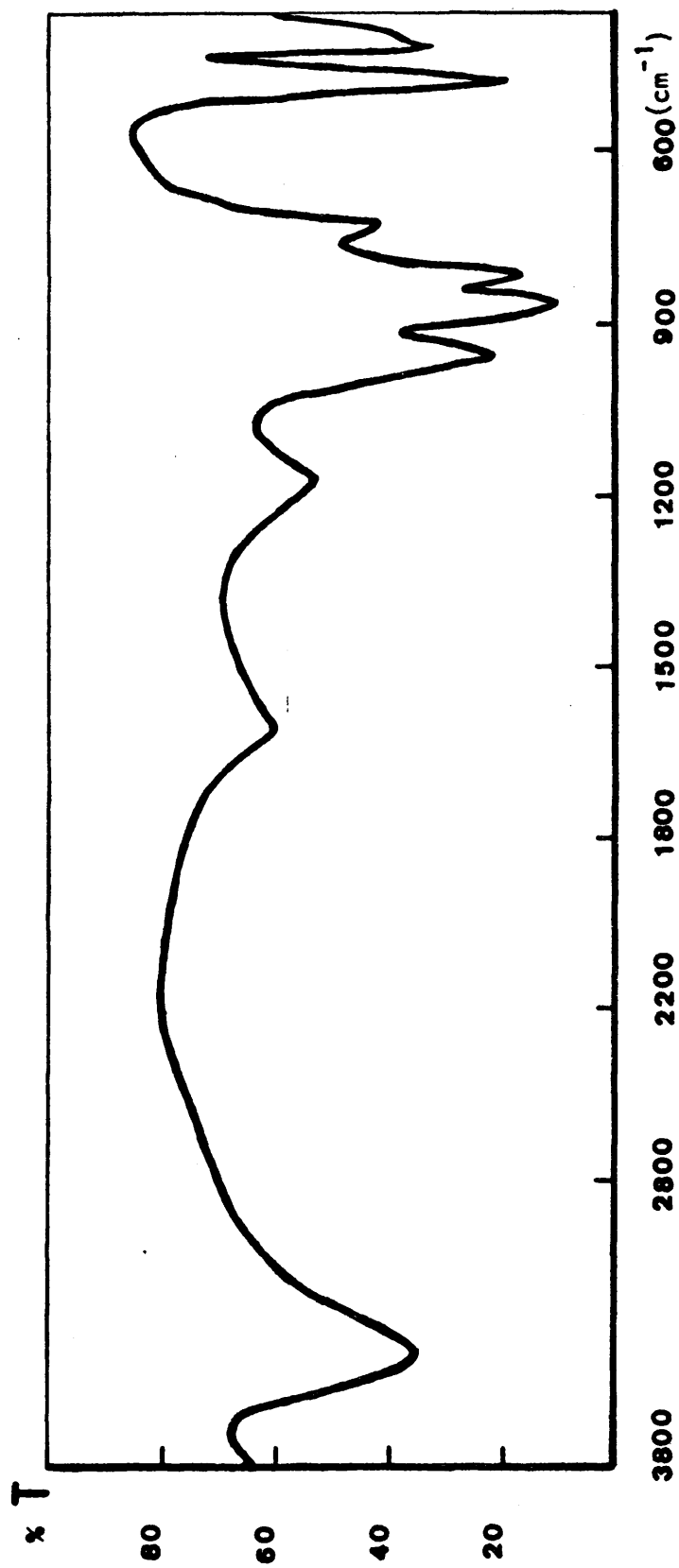


Fig. 14.- Espectro Infrarrojo de $\text{KCo}_2(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

por uniones puente de hidrógeno.

La banda de deformación de la molécula de agua, $\delta(\text{H}_2\text{O})$, aparece a 1.615 cm^{-1} .

Una vibración de deformación de los grupos OH, $\delta(\text{OH})$, viene representada por la banda a $1,165 \text{ cm}^{-1}$.

La zona de la vibración ν_3 y ν_1 del ion seleniato viene representada por una región de gran absorción, con máximos a 940, 850 y 809 cm^{-1} . La complejidad de esta zona es debida a que en ella se encuentran también vibraciones de deformación de los grupos OH, $\delta(\text{OH})$, o la vibración Rocking $\nu_R(\text{H}_2\text{O})$, del agua.

La banda débil a 720 cm^{-1} puede atribuirse a pequeñas cantidades de selenito, formado por una parcial descomposición del seleniato.

La vibración ν_4 del ion seleniato viene representada por dos bandas a 468 y 403 cm^{-1} , esta última con un hombro débil a 395 cm^{-1} .

V. 3. ESPECTRO DE INFRARROJO DE $\text{Na Ni}_2(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

En la fig. 15 se muestra el espectro IR de este compuesto.

A 3.610 y 3.350 cm^{-1} se encuentran las bandas de vibración de valencia de los grupos OH y del agua. La banda a 3.610 cm^{-1} indica la presencia de grupos OH muy poco asociados. La banda a 3.350, con el máximo muy bien definido, posee dos hombros débiles a 3.200 y 3.410 cm^{-1} , característicos de grupos OH con uniones por puente de hidrógeno.

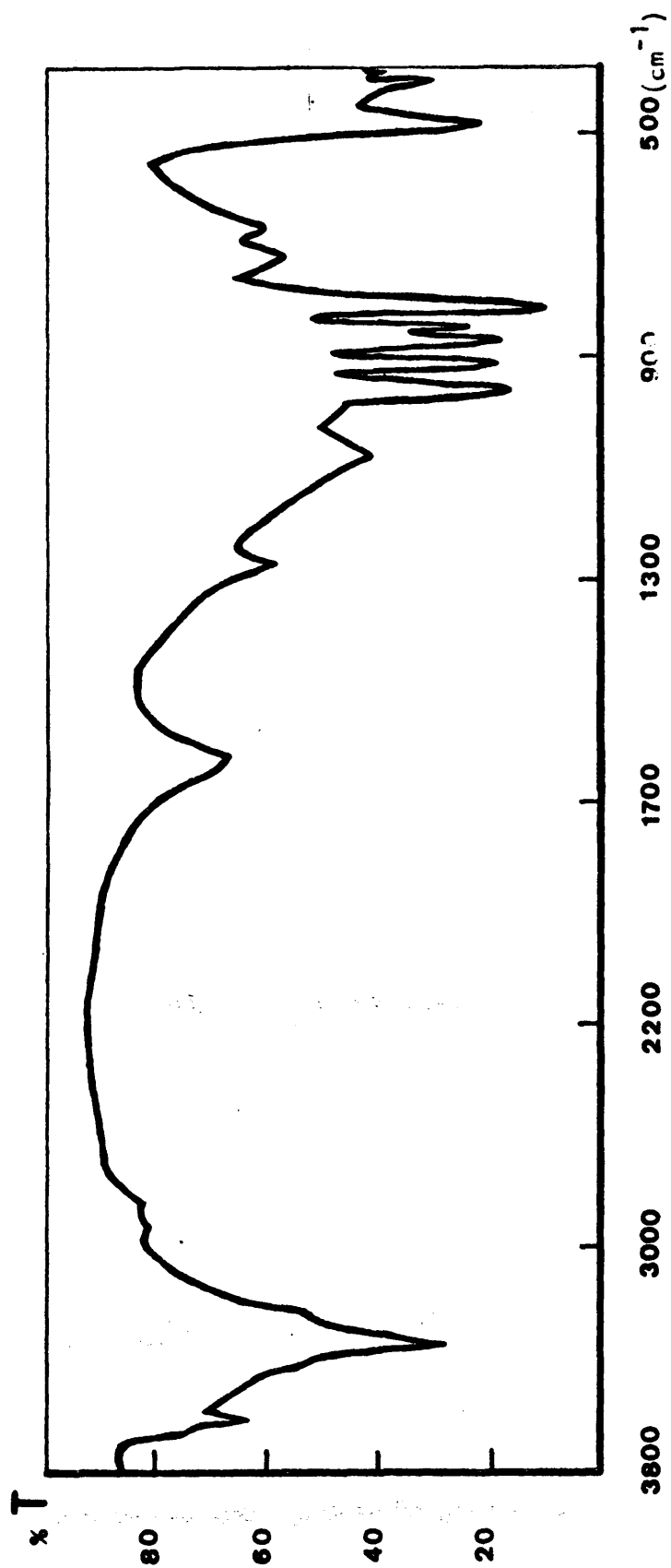


Fig. 15.- Espectro Infrarrojo de $\text{NaNi}_2(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

La vibración de deformación angular de la molécula del agua, $\delta(\text{H}_2\text{O})$, aparece a 1.605 cm^{-1} .

A 1.265 cm^{-1} aparece una banda de deformación del grupo OH, semejante a todos los demás hidroxiseleniados.

La vibración ν_3 del seleniato viene representada por las tres bandas a 958, 903 y 861 cm^{-1} ; la vibración ν_1 se traduce por una banda que puede ser debida a la vibración de deformación de los grupos OH, o a la vibración Rocking del agua.

Las bandas correspondientes a la vibración ν_4 del ion seleniato aparecen a 480, 412 y 392 cm^{-1} .

Este cambio, por el que ν_4 y ν_3 se desdoblan en tres componentes, podría atribuirse a un descenso de simetría hasta Cs.

Además de las bandas análogas a los otros compuestos, ya citadas, aparecen aquí tres bandas débiles a 1.075, 720 y 605 cm^{-1} . La segunda, análoga a la del K-Co-Se, puede ser debida a pequeñas cantidades presentes de ion selenito. La primera y la tercera pueden ser debidas a vibraciones de deformación de los grupos OH o vibraciones Rocking. Una asignación más segura requeriría el estudio del correspondiente compuesto deuterado.

V. 9. ESPECTRO DE INFRARROJO DE $\text{K Ni}_2(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

El espectro IR de este compuesto se muestra en la figura 16.

En la zona de vibraciones de valencia de los grupos OH y del agua, aparece una banda con máximo a 3.470 cm^{-1} . Indica la presencia de grupos OH ligados por uniones puente de

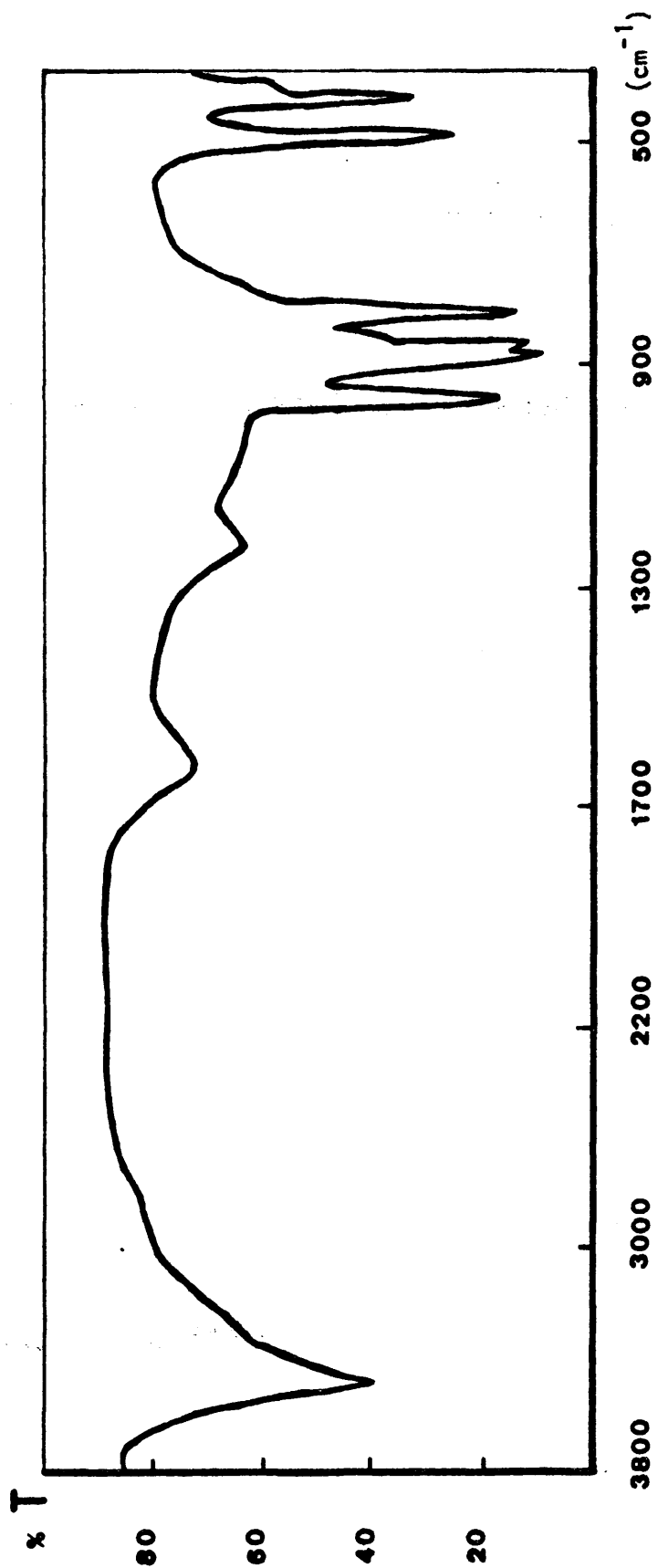


Fig. 16.- Espectro infrarrojo de $\text{K}_2\text{HSeO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

hidrógeno. El hombro débil de esta banda a 3.250 cm^{-1} indica OH más fuertemente ligados, con aumento gradual de su fortaleza al disminuir la frecuencia de la vibración.

La vibración de deformación angular del agua, $\delta(\text{H}_2\text{O})$, viene representada por una banda de absorción en la región 1.620 cm^{-1} . Una vibración de deformación de los grupos OH, $\delta(\text{OH})$, aparece a 1.230 cm^{-1} .

A 955 cm^{-1} aparece una banda debida a la vibración ν_3 del ion seleniato. Otra banda, desdoblada en dos componentes a 875 y 860 cm^{-1} , debe corresponder también a la vibración ν_3 de dicho anión, mientras que otra banda más débil a 845 cm^{-1} , puede ser asignada a la vibración ν_1 del mismo ion.

La banda a 800 cm^{-1} puede ser asignada como correspondiente a la vibración de deformación de los grupos OH ó a la vibración Rocking, $\nu(\text{H}_2\text{O})$, de la molécula de agua.

La vibración ν_4 del ion seleniato viene representada por tres bandas, dos de ellas bien marcadas a 490 y 405 cm^{-1} , y un hombro débil a 390 cm^{-1} .

VI. DESCOMPOSICION TERMICA

VI. DESCOMPOSICION TERMICA

Muchos compuestos sólidos dan lugar, en el curso de sus degradaciones térmicas a fases intermedias. A veces, es posible ponerlas de manifiesto y precisar el dominio de su existencia, pero, también, es posible que estos productos intermedios presenten una zona de estabilidad relativamente restringida o que no sean estables al cambiar la temperatura, o la presión.

La descomposición térmica de nuestros compuestos será seguida por análisis termogravimétrico, termodiferencial y difracción de rayos X.

Termogravimetría (TG)

Este método, hace tiempo conocido, consiste en seguir la variación de la masa de un compuesto en función de la temperatura. Los factores que más influyen en los termogramas son, además de la forma del portamuestras, el tamaño del grano de la substancia, peso de la muestra, atmósfera en que se realiza la descomposición y velocidad de calentamiento (63). La influencia de estos factores puede ser controlada, y encontrar condiciones óptimas para la mejor solución posible.

Análisis térmico diferencial (ATD)

El ATD sigue la ley de variación de diferencias de temperaturas entre la muestra y una substancia patrón, generalmente alúmina (Al_2O_3) calcinada. Las dos substancias se calientan a la misma velocidad y, en ausencia de toda transformación endotérmica o exotérmica, la curva $\Delta T = f(T)$ debe ser una recta.



VI. 1. EXPERIMENTAL

Se utilizó un termoanalizador de vacío, de la casa comercial Mettler (98), con registro acoplado. Este aparato permite hacer la determinación simultánea de termogravimetría (TG), termogravimetría diferencial (TGD) y análisis térmico diferencial (ATD) en un sólo proceso, y con la misma muestra. Las medidas pueden hacerse en atmósfera estática o dinámica, inerte o con gases corrosivos y se puede trabajar en un vacío cercano a 10^{-6} Torr. En el margen más sensible, con relación al peso de las muestras, tiene una reproductibilidad con desviación típica de 0.015 mgrs. Esto permite efectuar análisis térmicos con cantidades de muestra hasta 1 mgr. El margen de trabajo en temperatura es de -160°C a 1.600°C , con un control de temperatura lineal y una velocidad de calentamiento programable desde 0.2 a 25°C por minuto.

Puesto que los resultados en las descomposiciones térmicas vienen influidos por las condiciones operatorias, es difícil la reproducción de medidas para llevar a cabo una comparación viable de las tres técnicas TG-TGD y ATD. Estas dificultades pueden eliminarse al trabajar en este aparato de una forma simultánea para las tres determinaciones y con una sola muestra.

Identificación por difracción de rayos X.

La caracterización roentgenográfica de los productos finales de descomposición, así como de algunas fases intermedias, se hicieron con una cámara de altas temperaturas Guinier-Lonné, de la casa Nonius, con radiación $\text{Cu K}\alpha$. Con esta cámara se pueden alcanzar temperaturas hasta 1.200°C . El soporte utilizado para las muestras fue una rejilla de platino con un termopar acoplado a este soporte que permite un gran control de la temperatu-

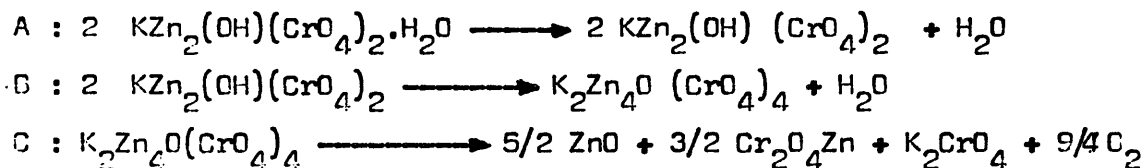
ra durante el calentamiento continuo.

Las fases estables, que se pudieron aislar, se identificaron con ayuda de diagramas de polvo en una cámara de rayos X Guinier, tipo De Wolff, de la casa Nonius con radiación K del cobre.

VI.2. DESCOMPOSICION TERMICA DE $\text{KZn}_2(\text{OH})(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Las pruebas se efectuaron, con vacío previo, en corriente de argon. Se tomaron muestras entre 10 y 200 mgrs.; los ensayos se realizaron en crisoles de alúmina, utilizando alúmina calcinada como sustancia patrón en análisis térmico diferencial. Las calefacciones se realizaron a velocidades de 2 y 6°C por minuto.

En todos los casos, la descomposición tiene lugar en tres pasos sucesivos:



En la figura 17 se representa la descomposición térmica completa de este compuesto en las siguientes condiciones experimentales:

- 1.- pesada 10.5 mgrs., velocidad de calefacción 6°C/min. corriente de argon 5l/h. y Al_2O_3 como sustancia de referencia para ATD.

<u>Reacción</u>	<u>interv. descomp. (°C)</u>	<u>pérdidas de peso (%)</u>	
		<u>Exp.</u>	<u>Teór.</u>
A	150 - 247	4.19	4.12
B	325 - 360	2.23	2.06
C	365 - 570	7.89	8.24

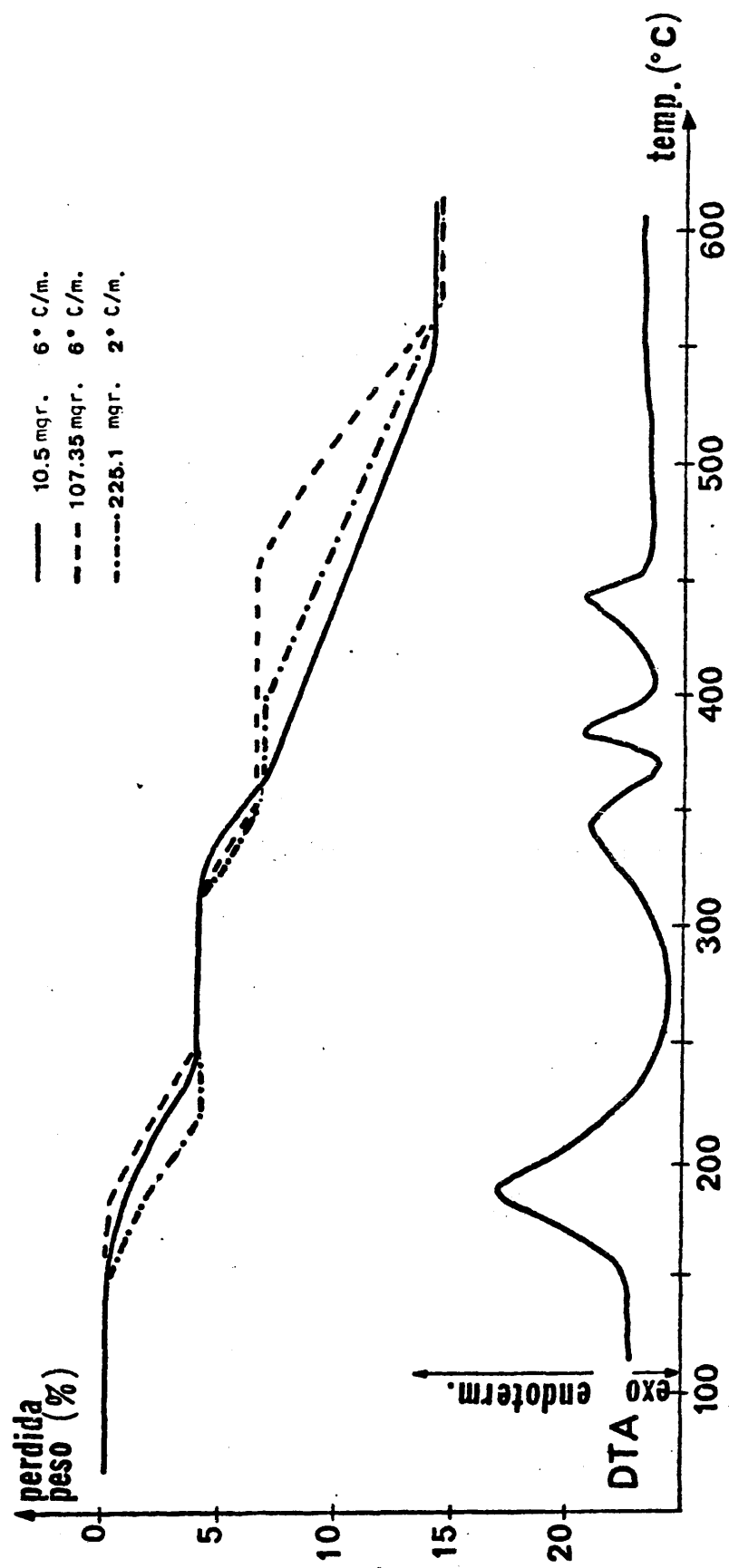


Fig. 17.- Descomposición térmica de $\text{KZn}_2(\text{OH})(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

2.- pesada 107.35 mgrs. Mismas condiciones que en 1.-

<u>Reacción</u>	<u>interv. descomp. (°C)</u>	<u>pérdidas de peso (%)</u>	
		Exp.	Teór.
A	175 - 245	3.94	4.12
B	315 - 350	2.00	2.06
C	455 - 570	7.89	8.24

3.- pesada 225 mgrs., velocidad de calentamiento 2°C/min.

Otras condiciones iguales a 1.- y 2.-

<u>Reacción</u>	<u>interv. descomp. (°C)</u>	<u>pérdidas de peso (%)</u>	
		Exp.	Teór.
A	150 - 220	3.90	4.12
B	320 - 360	2.00	2.06
C	390 - 580	8.08	8.24

En los tres ensayos, la liberación de agua tiene lugar en dos etapas sucesivas y claramente diferenciables una de otra. La primera, correspondiente a la reacción A, lleva consigo una pérdida experimental entre 4.19 y 3.9%, de acuerdo con la pérdida teórica de 4.12% para dos peso fórmula. La segunda, reacción B, corresponde a la liberación de una molécula de agua por condensación de dos grupos OH, con una pérdida experimental entre 2 y 2.2% de peso, que concuerda con la pérdida teórica prevista de 2.06%. Pese a la diferencia neta en temperaturas de ambas pérdidas agua de hidratación y de oxihidrilación, el espectro infrarrojo de esta substancia, así como su estudio estructural, muestran que ambos, H₂O y grupo hidroxilo, están unidos en la molécula de forma análoga, con una coordinación mediante puentes de hidrógeno.

El compuesto $K_2ZnO(CrO_4)_4$, oxicromato de potasio y zinc, es estable al aire o en atmósfera inerte y, en el caso de la muestra 107.35 mgrs., es estable en un margen de temperaturas de 100°C.

La descomposición de la oxisal tiene lugar mediante el paso de cromato a cromito y pérdida de oxígeno. La pérdida de peso de 7.80% a 8.08% está de acuerdo con la pérdida prevista teóricamente de 8.24%.

Análisis térmico diferencial.

La curva de análisis térmico diferencial muestra cuatro picos endotérmicos. El primero, con máximo a 188°C, se corresponde con la pérdida del agua de cristalización; el segundo, a 344°C, se corresponde con la pérdida de agua proveniente de los grupos hidroxilo, el tercer pico endotérmico, con máximo a 387°C, corresponde al paso de Cr^{VI} a Cr^{III} y, por último, se observa un pico endotérmico, con máximo a 440°C, debido a un cambio de fase en el K_2CrO_4 formado y que es también observable a 480°C en la película de rayos X a altas temperaturas.

Estudio por rayos X

La descomposición del "amarillo de zinc" fue seguida con una cámara de altas temperaturas, Guinier-Lenné; el diagrama de polvo se tomó en corriente de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 0.7°C por minuto, y se llegó hasta una temperatura de 830°C.

En la figura 18, se muestra una película Guinier-Lenné de este compuesto. A 190°C, se observa la aparición de una fase mal cristalizada, que coincide con la fase aislada en termogravimetría entre 150 y 245°C, que corresponde a la sal des-

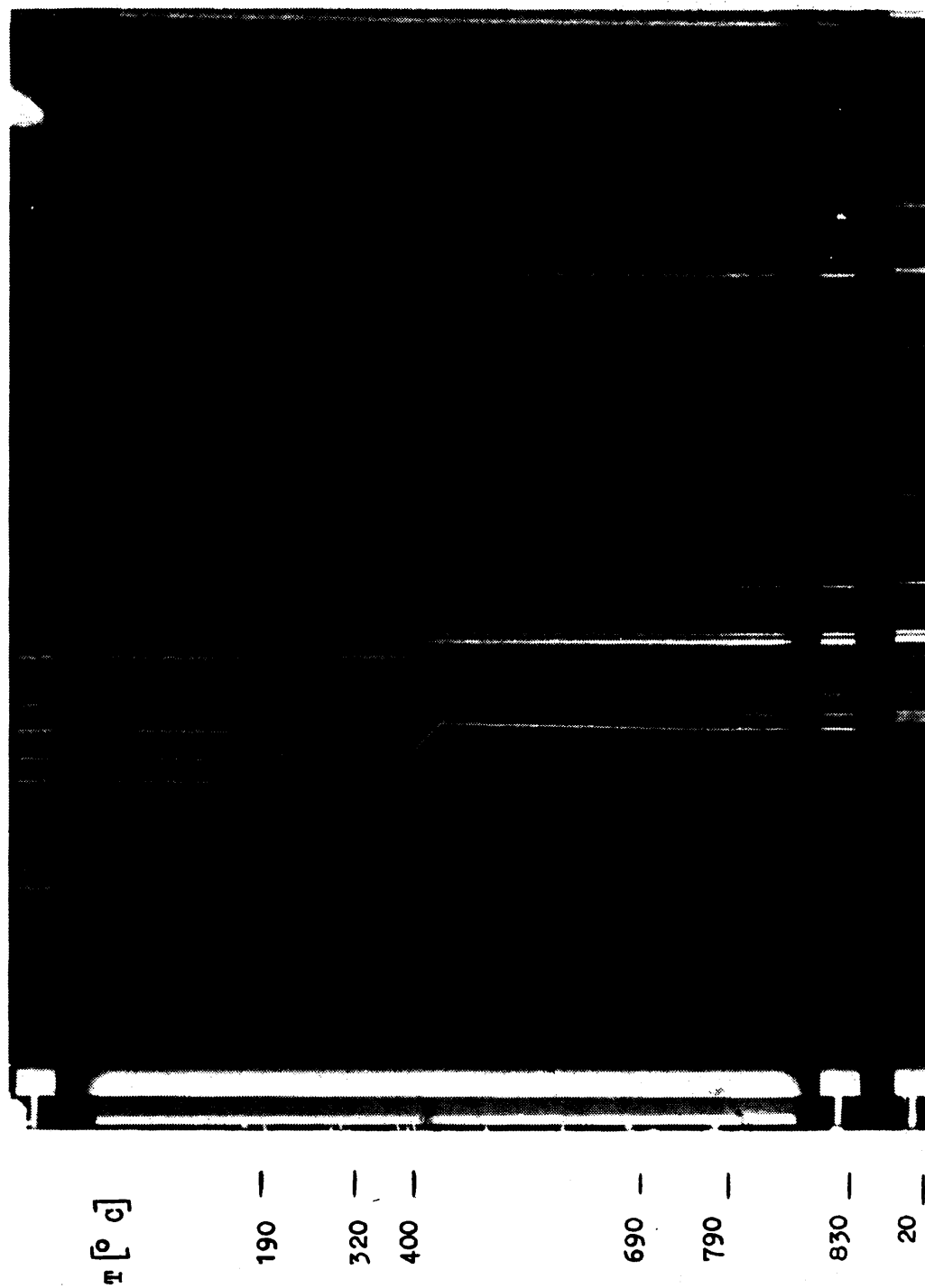


Fig. 18.- Película de rayos X a altas temperaturas de $\text{KZn}_2(\text{OH})(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Velocidad de calentamiento $0.7^\circ\text{C}/\text{m}$.

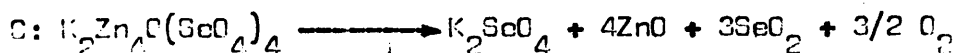
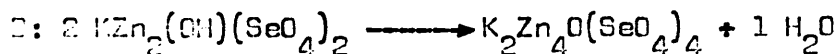
hidratada. A continuación, aparece otra fase también de baja cristalinidad, a 300°C, que se mantiene hasta 410°C, que también corresponde a la fase aislada en la reacción B de la curvatura termogravimétrica. En esta última fase, comienzan a aparecer líneas correspondientes al óxido de zinc; a partir de aquí se identificaron como productos finales de descomposición, tanto en TG como en la película a altas temperaturas, los correspondientes a una mezcla de K_2CrO_4 , $ZnCr_2O_4$ y ZnO .

La dificultad de asignar índices a la fase deshidratada, debido a su baja cristalinidad, no nos ha permitido determinar la malla elemental de este compuesto. Una síntesis de esta fase sería el camino a seguir para conseguir un producto apto para la asignación de índices.

VI.3. DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE $KZn_2(OH)(SeO_4)_2 \cdot H_2O$

Los termogramas correspondientes a la descomposición del $KZn_2(OH)(SeO_4)_2 \cdot H_2O$ se realizaron, previo vacío, en corriente de argón y a una velocidad de calentamiento de 2 a 6°C por minuto y con muestras del orden de 20 mgrs.

Las curvas termogravimétrica y termodiferencial se muestran en la figura 19, donde se pone de manifiesto que la descomposición se realiza en tres etapas sucesivas:



A continuación, se dan los tantos por ciento teóricos y prácticos de las pérdidas. Por no estar bien definido el punto de separación de A y B hemos agrupado ambos cambios en un solo proceso para los efectos de pérdidas.

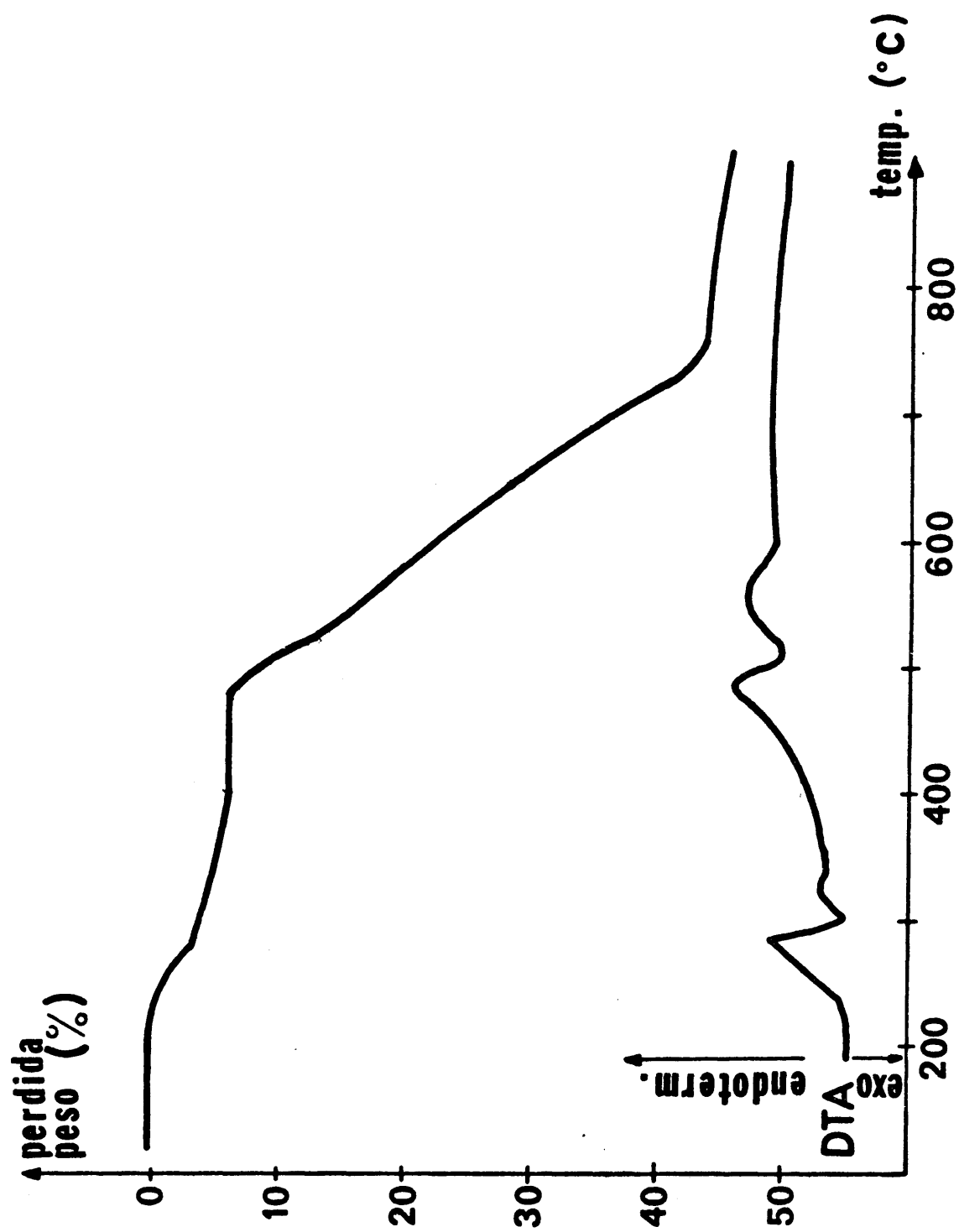


Fig. 19.- Descomposición térmica de $\text{KZn}_2(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

<u>Reacción</u>	<u>interv. descomp. (°C)</u>	<u>pérdidas de peso (%)</u>	
		<u>exp.</u>	<u>teór.</u>
A + B	235 - 400	5.7	5.50
C	490 - 750	38.5	38.80

La primera reacción se verifica entre 235 y 280°C, seguidamente comienza la descomposición de la fase anhidra que termina hacia 400°C. De 500 a 750°C tiene lugar la descomposición de la oxisal, aislándose como productos finales ZnO y K_2SeO_4 . A partir de 770°C, tiene, tiene lugar una pérdida gradual de peso, correspondiente a la volatilización del seleniato alcalino formado.

Cualesquiera que sea la velocidad de calentamiento y la cantidad de muestra elegida, las reacciones A y B sólo se distinguen por un pequeño punto de inflexión en la curva termogravimétrica y por el cambio de velocidad en la descomposición: rápida en la deshidratación, lenta en la desoxhidrilación. No obstante, la descomposición tiene lugar en dos etapas en este intervalo, marcadas en ATD por la aparición de dos señales endotérmicas en el margen de temperaturas ya descrito, La tercera etapa de 500 a 750°C, viene también marcada en TG por un cambio de velocidad en la reacción. La aparición de dos picos endotérmicos en ATG, casi solapados, indican que existen dos etapas en esta fase de descomposición. Si se forma un producto intermedio, como indican los anteriores datos, debe ser muy inestable o amorfo, ya que no hemos podido detectarlo por rayos X. Los cálculos de pérdidas de peso en este intervalo, indican que podría formarse una mezcla de ZnO y $ZnSeO_3$ o bien, un oxiseleniato de zinc en la relación 1 : 1. Los datos bibliográficos no se muestran muy concordantes en lo referente a las descomposiciones de las fases anhidras, en las que interviene el anión seleniato, tanto en lo referente a seleniatos simples de zinc, como a seleniatos dobles. Mientras que

Korneeva y Novoselova (99), dan como productos intermedios en el paso ZnSeO_4 a ZnO , un ZnSeO_3 y un oxiselenito ($2\text{ZnO} \cdot \text{ZnSeO}_3$); Nabar y Paralkar (89) dan directamente el ZnO en la descomposición del seleniato de zinc anhidro, sin encontrar ninguna otra fase intermedia. Un estudio realizado por Peytavin et al. (90) en sales dobles de seleniats de alcalinos y de un metal divalente de transición, obtienen para el correspondiente seleniato de zinc, después de la sal anhidra, como productos de descomposición únicamente el óxido de zinc y el seleniato alcalino. La aparición de dos señales endotérmicas en ATD confirma que se debe formar una fase intermedia en el paso oxisal a óxido.

En la figura 20, se muestra una película Guinier-Lenné de rayos X para este compuesto. Aparecen dos fases correspondientes a las reacciones A y B; la primera a 280°C y solapada con ella, aparece la segunda a 330°C , que se corresponden con la fase sal deshidratada y oxisal respectivamente. Las líneas de ZnO comienzan a 420°C , así como las de K_2SeO_4 que cambia de fase a 460°C . A 600°C se identifican las líneas de ZnO y del seleniato alcalino. La película de rayos X, realizada con el producto de descomposición a 1.100°C , muestra únicamente las líneas de difracción del ZnO .

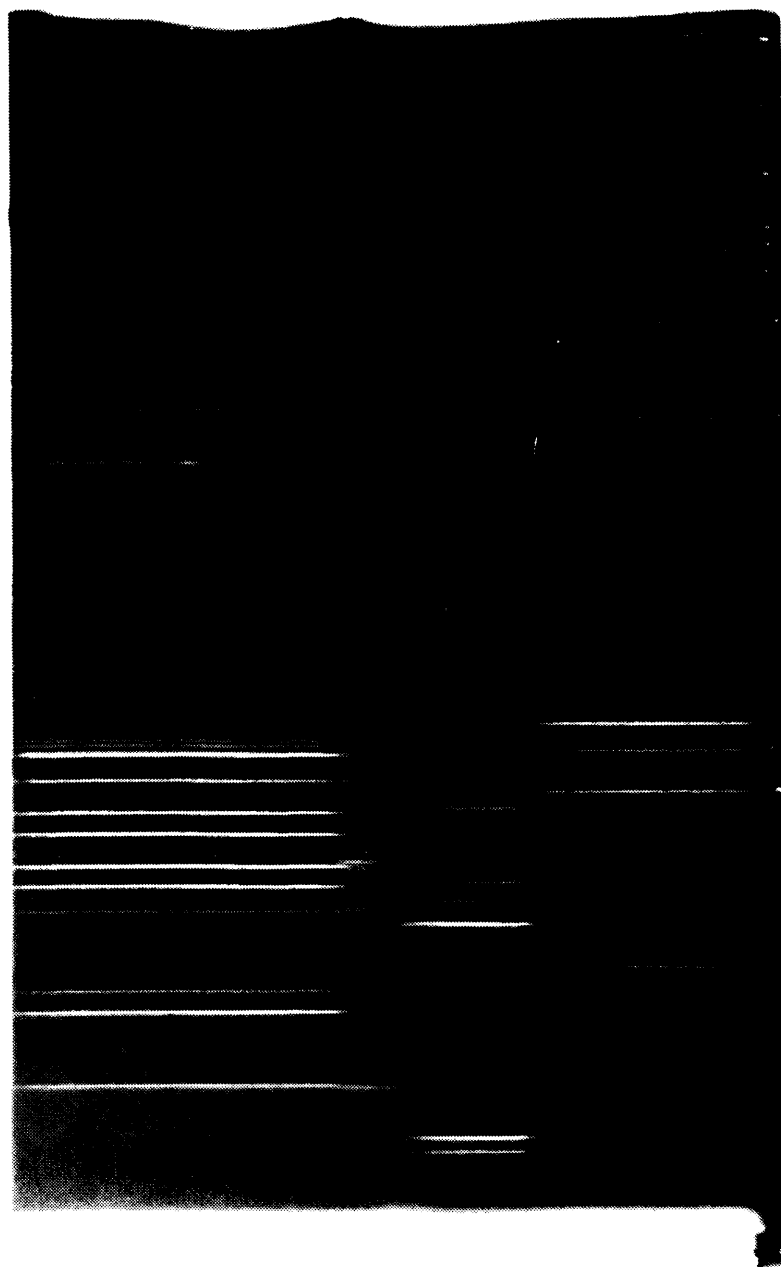
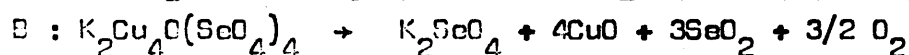


Fig. 20.- Película de rayos X a altas temperaturas de $\text{KZn}_2(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Velocidad de calentamiento $0.7^\circ\text{C}/\text{m}$.

VI.4. ESTUDIO TERMICO DE $\text{KCu}_2(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Los termogramas se realizaron bajo corriente de argon, previo vacio, con pesada inicial de 20 mgrs. y a una velocidad de calefacción de $2^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

Las curvas termogravimétrica y termodiferencial se indican en la figura 21. Según se deduce de estas curvas, la decomposición tiene lugar en las siguientes etapas:



Las pérdidas de peso experimentales, que se deducen de la curva termogravimétrica, así como las pérdidas teóricas, debidas a las transformaciones A y B, y los intervalos de las temperaturas correspondientes a las descomposiciones para cada proceso se indican a continuación:

<u>reacción</u>	<u>interv. descomp. ($^\circ\text{C}$)</u>	<u>% pérdidas de peso</u>	
		teór.	exp.
A	245 - 390	5.54	5.5
B	390 - 550	39.09	39.5

La reacción A, con un solo pico en ATD, corresponde a la pérdida del agua de cristalización y del agua procedente de los grupos OH. Las pérdidas deducidas de la transformación están en buen acuerdo con las calculadas a partir de la curva experimental. La velocidad máxima de reacción, a partir del pico endotérmico en ATD y del correspondiente pico en ATG, se encuentra a 375°C . Después de este primer escalón se identificó la oxisal, encontrándose ya líneas de CuO.

La reacción B comienza de forma lenta a 390°C y hasta el final, 550°C , la curva termogravimétrica muestra una

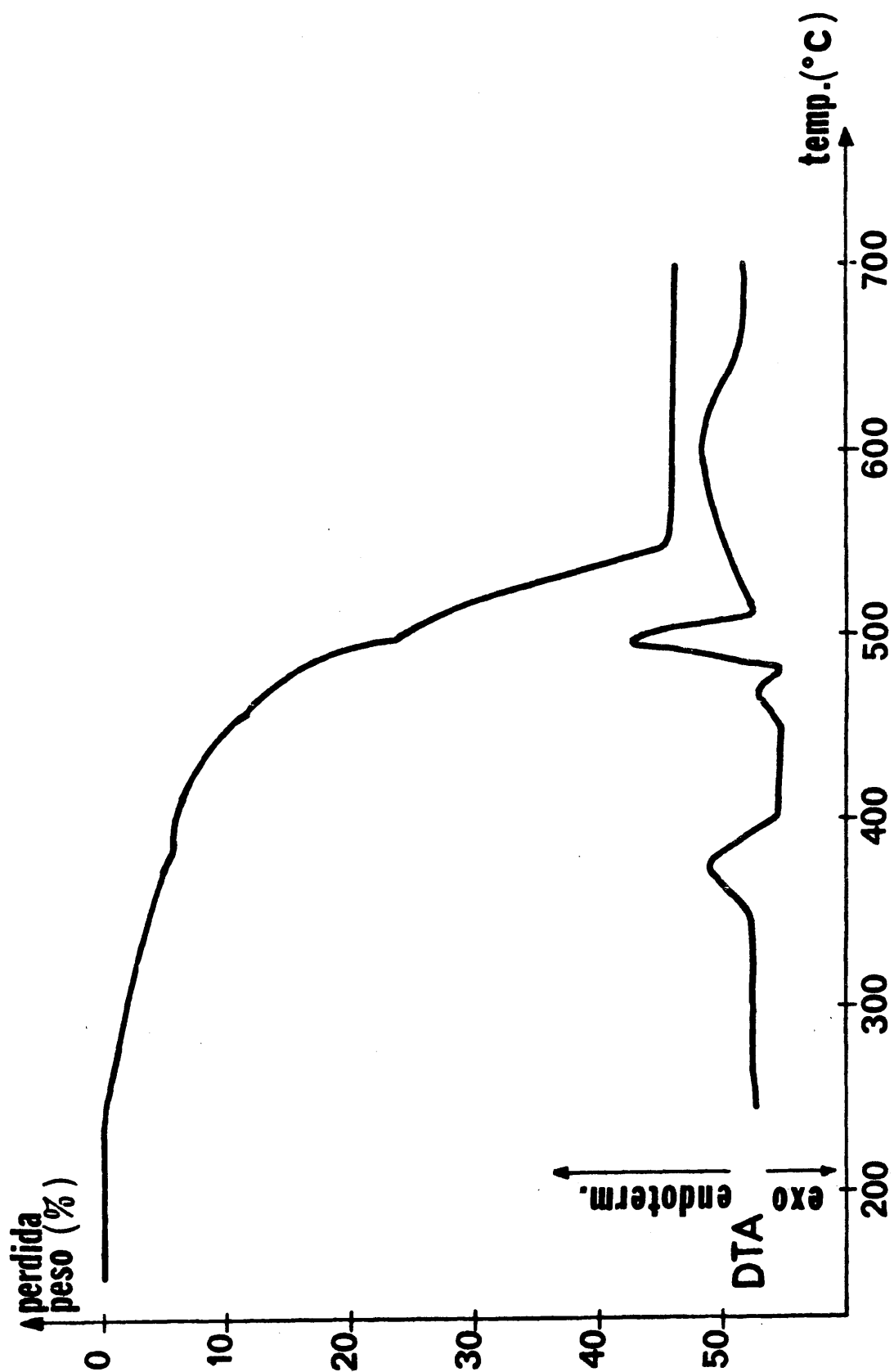


Fig. 21.- Descomposición térmica de $\text{KCu}_2(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

pérdida del 39.8% que concuerda bien con la transformación en CuO y K_2SeO_4 que es del 39.09%.

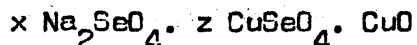
La aparición de líneas de CuO al final de la fase oxisal, nos hace suponer que existe una parcial y gradual formación de CuO , y que la reacción B se realiza en, por lo menos, dos fases intermedias marcadas en TG por dos claros puntos de inflexión. En ATD aparecen dos picos endotérmicos debidos a transformaciones intermedias que se corresponden con sendos picos en ATG. Las velocidades máximas de reacción se encuentran, en este intervalo, a 470 y a 500°C. A partir de 500°C, se observa otro pico ancho, poco marcado, en ATG que se corresponde con una señal endotérmica en ATD muy poco marcada y ancha, lo que indica que al final la reacción es lenta. Por difracción de rayos X sólo hemos observado en el intervalo 390 -550°C las líneas correspondientes al seleniato alcalino y al óxido de cobre.

Nosotros hemos hecho una revisión bibliográfica sobre la descomposición de seleniats de cobre en trabajos recientes. En lo referente a la descomposición del seleniato de cobre pentahidratado, hemos observado que no son siempre concordantes. C. Malard (91) obtiene, para la descomposición de la fase anhidra del citado seleniato y hasta llegar al óxido de cobre, únicamente CuSeO_3 como fase intermedia. Un estudio realizado por Selivanova et al. (92) obtienen, para la misma sal, y como fases intermedias, el selenito de cobre, seguido de un oxiselenito en la proporción 1 : 1.

M.A. Nabar y S.V. Paralkar (89) obtienen, después de la fase deshidratada, una oxisal de composición $\text{CuO} \cdot \text{CuSeO}_4$, antes de la transformación en CuO . Para hidroxiseleniats simples de cobre, Lachenal (93) da también como productos intermedios el

selenito de cobre y un oxiselenito 1:1.

En lo referente a seleniats dobles de cobre y un alcalino, tampoco la bibliografía es coincidente (91); C. Mallard (91) encuentra, después de la sal deshidratada, el seleniato alcalino y CuSeO_3 como primer producto de descomposición, seguido de un oxiselenito de cobre 1 : 1. Sin embargo, Peytavin et al. (90) dan, para las sales de sodio, compuestos intermedios del tipo:



con $x = 3$, $z = 7$;

$x = 3$, $z = 2$;

$x = 2$, $z = 1$;

antes de llegar a identificar el CuO , pero no dan resultados ni analíticos ni de rayos X.

Nosotros creemos que, efectivamente, el paso selenito a CuO debe hacerse con la formación de distintas mezclas de selenitos, CuO y oxiselenitos de cobre, probablemente, 1 : 1. No hemos creído oportuno dar fórmulas para las posibles transformaciones deducidas únicamente de los % de pérdidas, ya que no pudimos aislar fases para someterlas ni a análisis químicos ni a identificación por rayos X.

Estudio por rayos X.

La película Guinier-Lenné, representada en la figura 22, se tomó con la muestra bajo corriente de nitrógeno y a una velocidad de calefacción de $0.5^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

A 250°C se observa la aparición de una nueva fase de baja cristalinidad. Una película realizada a $0.2^\circ\text{C}/\text{minuto}$ mostró, en el intervalo $250 - 400^\circ\text{C}$, dos fases solapadas, debidas, la primera, a la deshidratación seguida de la pérdida de grupos OH . La separación no es observable en TG ni aparece diferen-

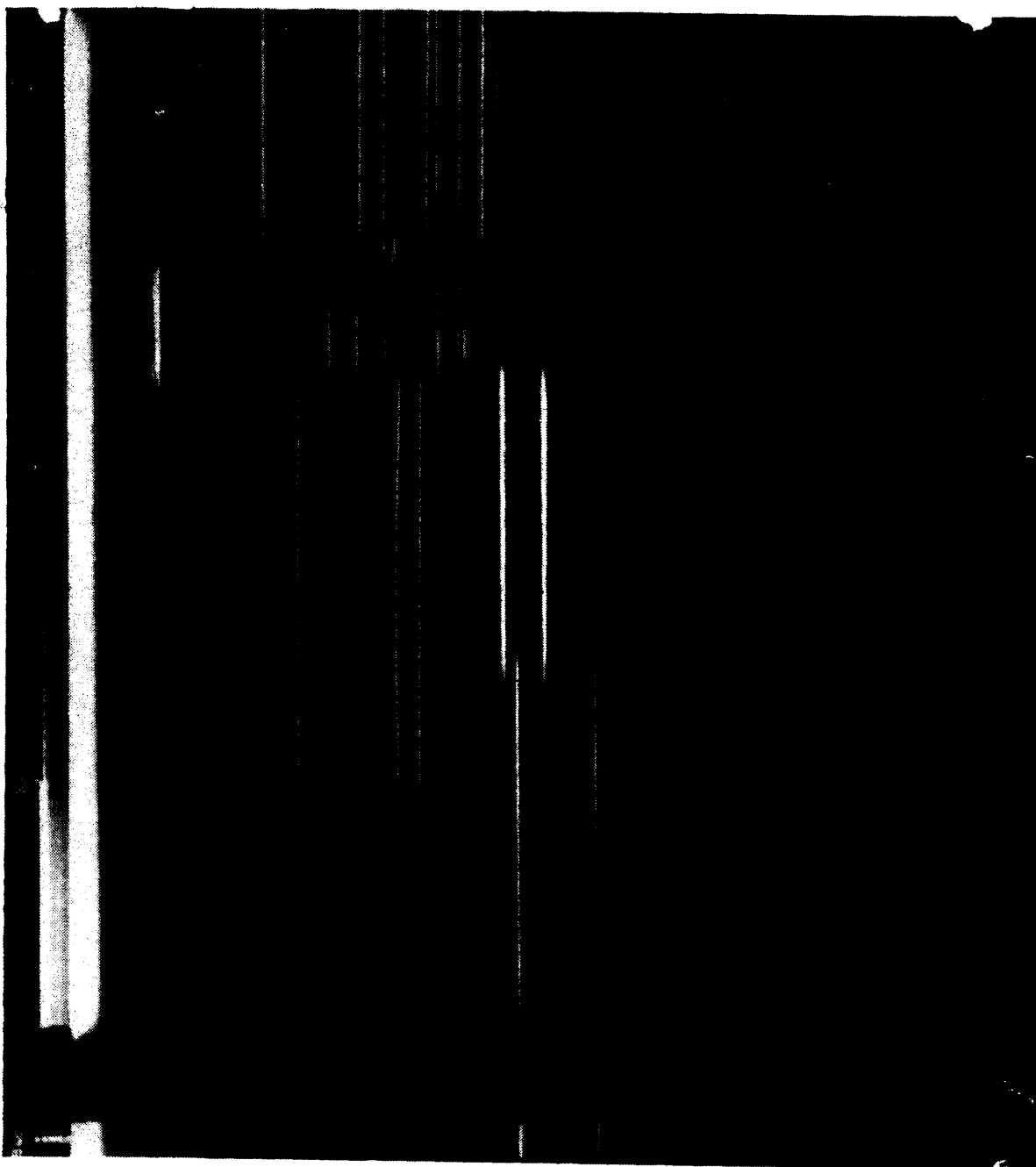


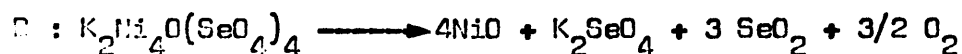
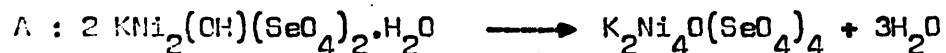
Fig. 22.- Película de rayos X a altas temperaturas de $\text{KCu}_2(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. velocidad de calentamiento $0.5^\circ\text{C}/\text{m}$.

ciada en ATD, aunque el pico en este último proceso es muy ancho y podrían solaparse allí ambas transformaciones, dando como total la reacción A.

A partir de 400°C, se observan únicamente las líneas correspondientes al seleniato potásico y al óxido de cobre, que aparecen ya en la fase oxisal. A partir de 730° C, aproximadamente, aparecen, junto a las líneas del seleniato alcalino, las correspondientes al Cu_2O , que provienen de la transformación CuO en Cu_2O . A partir de 870°C, desaparecen las líneas del seleniato alcalino, debido a la sublimación del compuesto a altas temperaturas, y persisten sólo las del óxido cuproso que siguen observándose hasta el límite de nuestra experiencia, 960°C.

VI. 5. DESCOMPOSICION TERMICA DE $\text{K Ni(OH)(SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Los termogramas se realizaron, previo vacio, en corriente de argon, con muestras de 15 mgrs. y a una velocidad de calentamiento de 2°C por minuto. La descomposición, que se observa en TG, tiene lugar en dos etapas sucesivas:



A continuación se dan los % de pérdidas teórica y práctica correspondientes a ambas reacciones, así como los intervalos de temperaturas en los que se efectúan las transformaciones:

Reacción	interv. descomp. (°C)	pérdidas de peso (%)	
		exp.	teór.
A	235 - 450	5.7	5.65
B	460 - 650	38.6	39.00

En la figura 23 se dan las curvas TG y ATD para estos procesos.

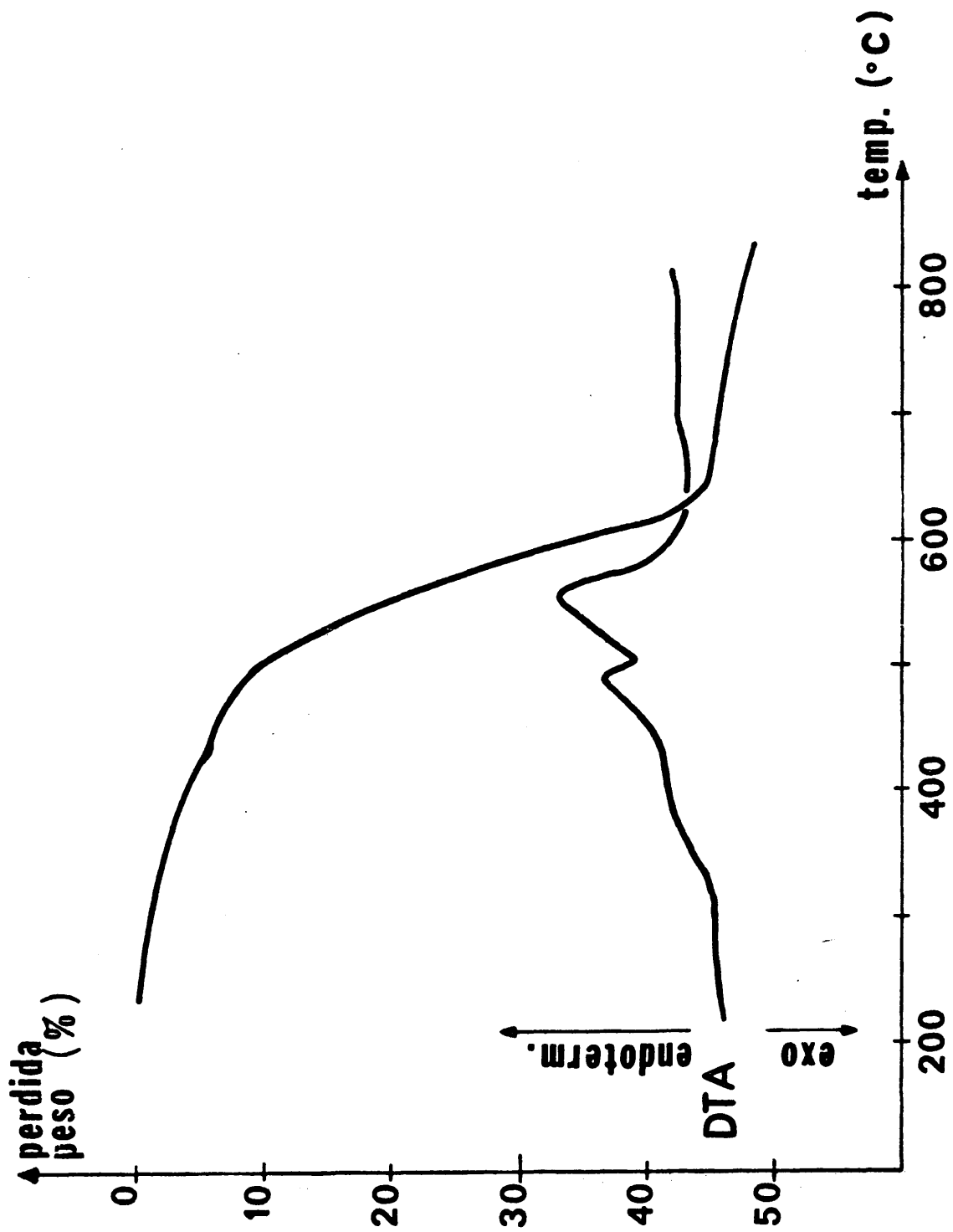


Fig. 23.- Descomposición térmica de $\text{KNI}_2(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

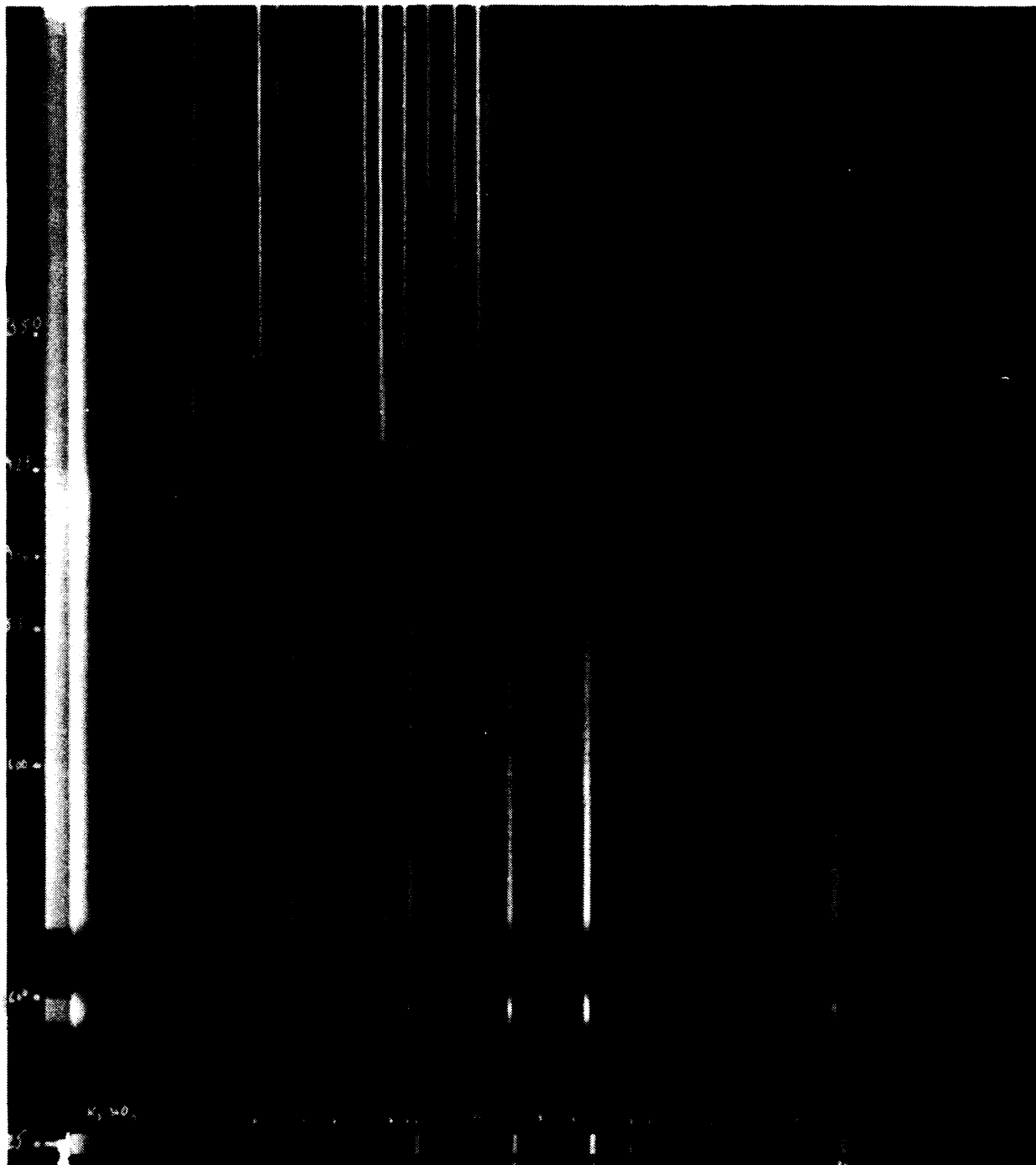


Fig. 24.- Película de rayos X a altas temperaturas de $\text{KNi}_2(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Velocidad de calentamiento $0.7^\circ\text{C}/\text{m}$.

A partir de 750°C, tiene lugar una pérdida progresiva de peso, debida a la sublimación del seleniato potásico formado como producto de descomposición.

La transformación A viene representada en ATD por una sola señal endotérmica. A 490 y 550°C tienen lugar dos señales endotérmicas, la primera debida a una descomposición parcial de la oxisal en algún selenito u oxiselenito, y la segunda debida a la descomposición total a NiO.

En la figura 24 se muestra la película de rayos X de este compuesto, realizada en una cámara Guinier-Lenné a una velocidad de 0.6°C por minuto. La descomposición se inicia aquí a 370°C, donde se observa, y hasta la aparición de NiO y K_2SeO_4 , dos fases seguidas y solapadas; la primera comienza a 370°C y la segunda alrededor de 420°C, a partir de ahí, se observan las líneas de NiO que aumenta la cristalinidad al aumentar la temperatura y, más tarde, alrededor de 460°C, el cambio de fase del seleniato al calino, identificándose éste y NiO como productos finales. No hemos identificado en toda la transformación líneas de selenitos u oxiselenitos de níquel. Al igual que en el compuesto de zinc, y, aunque no se observa en TG, creemos que la deshidratación y la pérdida de OH se verifica en dos etapas sucesivas, en este caso la sal deshidratada debe ser poco estable, ya que el cambio se observa sólo en rayos X, donde la velocidad de calefacción es muy pequeña.

VI. 6. DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE $K_2Co_2(OH)(SeO_4)_2 \cdot H_2O$

El termograma correspondiente a este compuesto ha sido realizado bajo corriente de argón, con vacío previo, a una velocidad de calentamiento de 2°C/minuto y con pesada inicial

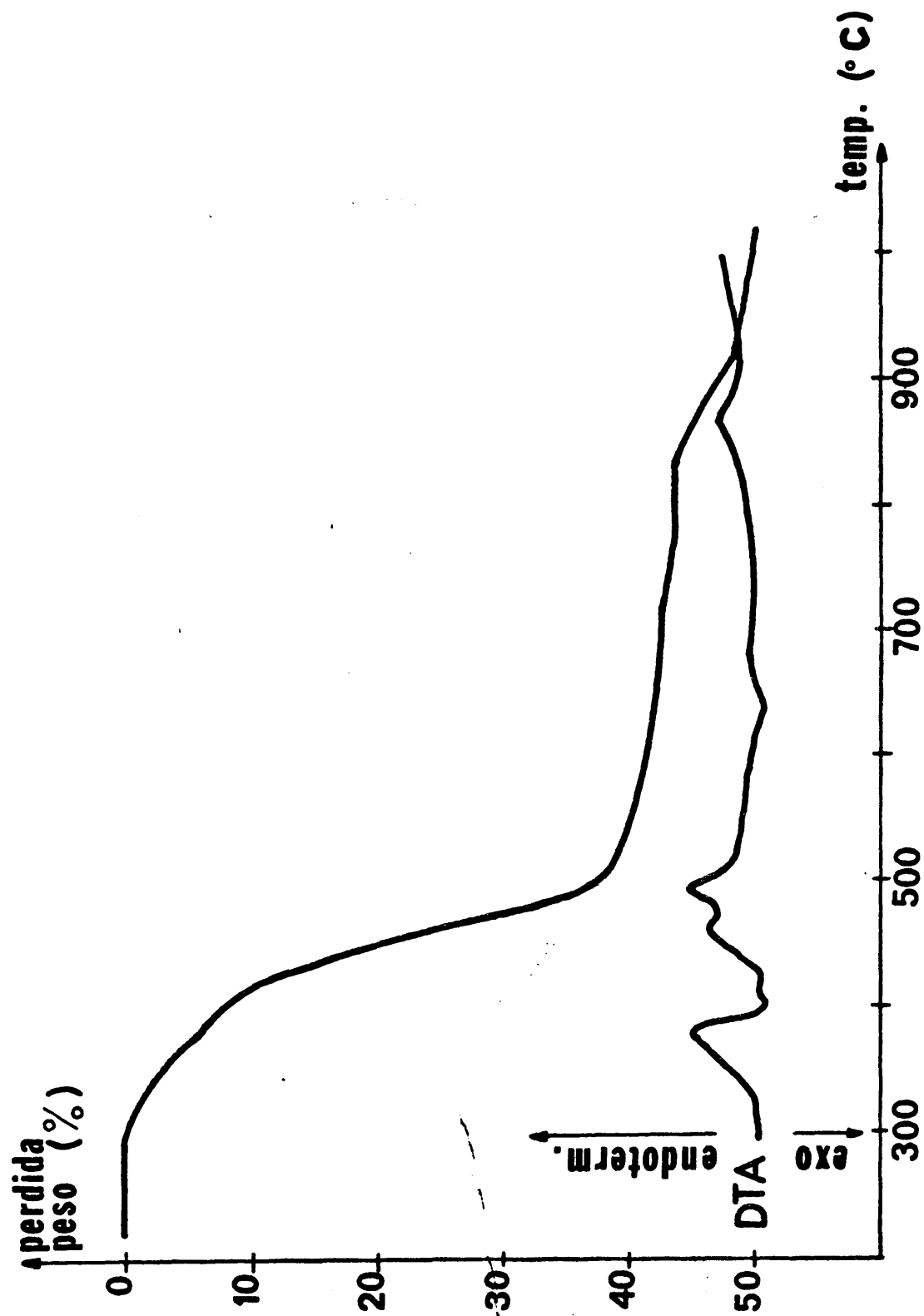
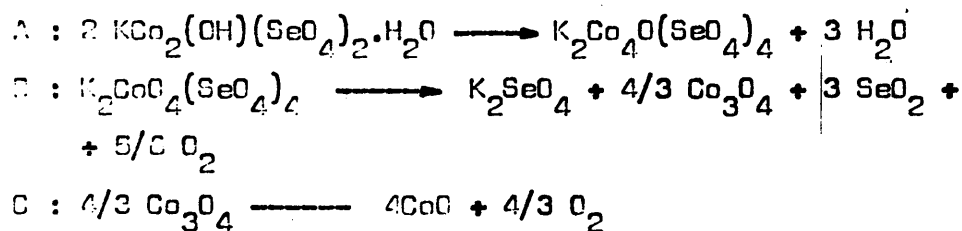


Fig. 25.- Descomposición térmica de $\text{KCo}_2(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

de 10.25 mgrs.

Las curvas termogravimétrica y termodiferencial se encuentra en la figura 25. De estas curvas se deduce que la descomposición tiene lugar en las siguientes etapas:



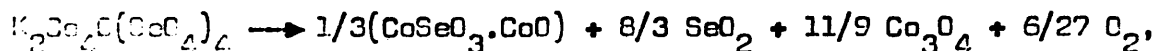
A continuación se da una relación de los % de pérdidas experimentales y de las teóricas deducidas de las anteriores transformaciones:

Reacción	interv. descomp. (°C)	pérdidas de peso (%)	
		teór.	exp.
A	300 - 380	5.63	6.0
B	380 - 500	37.61	32.3
	500 - 780		5.2
C	830 - 920	4.46	4.5

La reacción A corresponde a la pérdida total de agua y de los grupos OH. La velocidad máxima de reacción se encuentra entre 340 y 375°C. En ATD aparece un pico endotérmico, correspondiente a esta transformación, muy ancho. La oxisul formada es muy inestable ya que la permanencia de sus líneas en la película continua, a altas temperaturas, es muy breve, no habiéndose identificado allí nada más que una fase para esta transformación.

De 380 a 780°C tiene lugar la reacción B, que transcurre de forma rápida hasta la pérdida de un 32.3%, estando marcado todo este proceso por dos picos endotérmicos con máximos a 400 y 433°C; a partir de aquí se pierde un 5.2% de forma muy

lento, apareciendo una ligerísima señal exotérmica a 640°C, debida, probablemente, a una recristalización del producto intermedio obtenido. La pérdida de un 32.3% podría corresponder a una transformación intermedia en un selenito de cobalto 1:1, una transformación de este tipo daría una pérdida de un 31.8 % para la reacción:



al igual que en los otros compuestos, este oxiselenito o es amorfo a los rayos X, o la cantidad en que se forma no es suficiente para detectarlo por esa técnica, ya que no ha sido posible identificarlo, y las películas realizadas en este intervalo muestran únicamente líneas del Co_3O_4 y del K_2SeO_4 .

A 830°C empieza la transformación de Co_3O_4 en CoO . Esta transformación, con pérdida del 4.5%, concuerda bien con la pérdida calculada del 4.46%. El pico endotérmico, que se encuentra para esta transformación, indica que la velocidad máxima de transformación se encuentra a 870°C.

Terminada la transformación en CoO , se observa una pérdida gradual de peso correspondiente a la sublimación del seleniato alcalino. Los diagramas de rayos X, efectuados a 1.000°C, muestran como fase única el CoO .

VII. ANALISIS QUIMICOS

VII. METODOS ANALITICOS

Dado que estas sales básicas son insolubles en agua, los análisis correspondientes a las diferentes muestras, se hicieron en soluciones de ácidos minerales, excepto para el análisis de cromo que se realizó disolviendo la muestra en medio fuertemente alcalino.

Cobalto. Fue valorado complexométricamente con E.D.T.A., 0.01 M, utilizando Murexida como indicador (62).

Cobre. Fue valorado complexométricamente con E.D.T.A., 0.01 M, utilizando Merexida como indicador (62).

Cromo. Fue determinado colorimétricamente.(94).

Níquel. Fue determinado gravimétricamente, utilizando dimetil-glicoxima como precipitante (95).

Potasio. Fue determinado gravimétricamente, utilizando una solución de tetrafenilborato sódico como precipitante (62).

Selenio. La solución de seleniato se hizo reaccionar con ácido clorhídrico, y el cloro arrastrado bajo corriente de anhídrido carbónico, se recogió sobre una solución de yoduro potásico. El yodo liberado se valoró iodométricamente, con una solución patrón de tiosulfato sódico.(96).

Sodio. Fue determinado por espectrofotometría de emisión de llama, con un espectrofotómetro de absorción atómica SP 90 A Pye Unicam, igualando iónicamente las soluciones patrón con la de la muestra, a fin de evitar las interferencias ocasionadas por las sales crómicas (97).

Zinc. Fue determinado complexométricamente con E.D.T.A., 0.01 M, utilizando erio T como indicador (62).

Agua. Fue estimada por diferencias y por análisis termogravimétricos.

En la tabla 24 se dan los resultados de los análisis, así como los tantos por ciento teóricos a partir de las fórmulas ideales.

Tabla 24.- Resultado de los análisis

$M(I)M_2(II)(OH)(XO_4)_2 \cdot H_2O$	% teor.			% exp.		
	$M(II)$	XO_4	$M(I)$	$M(II)$	XO_4	$M(I)$
$KCo_2(OH)(SeO_4)_2 \cdot H_2O$	24.66	59.83	8.18	24.5	59.6	7.8
$NaMn_2(OH)(SeO_4)_2 \cdot H_2O$	25.45	61.97	4.98	25.3	62.2	4.7
$KNi_2(OH)(SeO_4)_2 \cdot H_2O$	24.59	59.88	8.47	24.3	60.1	8.6
$NaCu_2(OH)(SeO_4)_2 \cdot H_2O$	26.98	60.70	4.88	26.7	60.4	4.6
$KCu_2(OH)(SeO_4)_2 \cdot H_2O$	26.08	58.69	8.02	25.8	58.5	8.3
$NaZn_2(OH)(SeO_4)_2 \cdot H_2O$	27.54	60.23	4.84	27.6	60.1	5.0
$KZn_2(OH)(SeO_4)_2 \cdot H_2O$	26.64	58.26	7.96	26.3	58.4	7.7
$KZn_2(OH)(CrO_4)_2 \cdot H_2O$	29.92	53.10	8.95	30.1	53.0	8.9

VIII. RESUMEN Y CONCLUSIONES

MATERIAL, REAGENTES Y CONCLUSIONES

1.- Con ayuda de un método de difusión lenta, en gel acuoso, se han obtenido monocristales de hidroxicromato de zinc y potasio de tamaño adecuado para ser sometidos a las técnicas de difracción de rayos X. La fórmula de dicho hidroxicromato deducida de análisis químicos, roentgenográficos y termogravimétricos resultó ser $K Zn_2(OH)(CrO_4)_2 \cdot H_2O$.

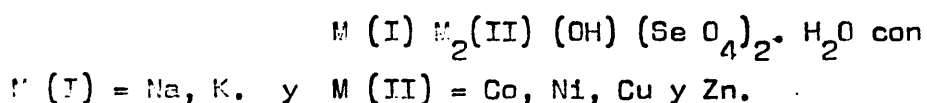
2.- Después de un estudio morfológico del cristal, ha sido determinada la estructura cristalina del citado hidroxicromato con gran precisión, a partir de medidas de intensidades con un difractómetro automático de cuatro círculos. El valor de R, factor de acuerdo, fue de 0.026 para 873 reflexiones, según el criterio de Observados. El compuesto cristaliza en el sistema monoclinico; las extinciones sistemáticas observadas en los índices de Miller hacen compatibles los grupos espaciales $C 2$, $C m$ ó $C 2/m$, con dos fórmulas por celda elemental. Las constantes de la celda elemental fueron de: $a = 9.253 (2) \text{ \AA}$, $b = 6.359 (1) \text{ \AA}$, $c = 7.742 (2) \text{ \AA}$ y $\beta = 114.95(2)^\circ$.

3.- La red de este compuesto está formada por capas de octaedros de zinc, que forman entre ellos cadenas infinitas paralelas al eje cristalográfico b . A ambos lados de los octaedros se insertan tetraedros de cromo. Las distancias medias Zn - O en los octaedros de zinc son de 2.109 \AA , y las de los tetraedros Cr-O de 1.652 \AA . La unión entre las cadenas consecutivas de octaedros y tetraedros se realiza mediante los átomos de potasio, que vienen coordinados por ocho átomos de oxígeno a distancias medias de 2.782 \AA , y por uniones puente de hidrógeno con distancias O ... O' de 2.57 , 2.86 y 2.08 \AA .



4.- Se ha encontrado que la estructura del hidroxicromato de zinc y potasio puede ser descrita como derivada del hipotético α $-\text{Zn}(\text{OH})_2$, que pertenece al tipo C 6, hexagonal, por sustitución de los grupos OH de la red del hidróxido por aniones cromato. En el hidroxicromato, por comparación con la red hidróxido, la red se deforma por compresión en la dirección del eje cristalográfico c, debido a las plazas vacantes en átomos de zinc.

5.- Se han obtenido por síntesis hidrotermal y caracterizados los hidroxiseleniats mixtos del tipo:



Se asignaron índices a las películas de rayos X de esta serie de hidroxiseleniats y se calcularon las mallas elementales monoclinicas. Los grupos espaciales compatibles con las extinciones sistemáticas son C 2, C m y C 2/m, con dos fórmulas por celda elemental. Se constató que esta serie de hidroxiseleniats son isoestructurales con el hidroxicromato de zinc y potasio.

6.- Por un estudio de espectrometría de infrarrojo se han deducido las distancias O ... O', para las que el hidrógeno forma puente en el hidroxicromato, siendo éstas concordantes con las calculadas en este compuesto en la resolución estructural.

7.- El estudio de infrarrojo de los hidroxiseleniats ha sido posible mediante la deuteración de una de las sales y muestra que, al igual que en el hidroxicromato, no existen en la red grupos OH libres, estando los hidrógenos más o menos ligados mediante puentes de hidrógeno y prediciéndose en algunos casos las distancias O...O' para dichos puentes, deducidas de las posiciones de bandas en el

espectro de absorción de infrarrojo.

8.- El desdoblamiento de las bandas correspondientes a las vibraciones ν_3 y ν_4 del ión seleniato para el grupo Td, con simetría tetraédrica, así como la aparición de la banda correspondiente a la vibración ν_1 prohibitiva para el espectro de infrarrojo, indica que en estos compuestos se produce una disminución de la simetría, pasando del grupo Td a C_{3v} ó C_{2v} .

9.- El estudio de la descomposición térmica para el hidroxicromato de zinc y potasio indica que la pérdida de agua se realiza en dos etapas sucesivas, la una correspondiente a la deshidratación, la otra correspondiente a la desoxhidrilación con formación de la oxisal que se descompone en una mezcla de cromito de zinc, óxido de zinc y cromato de potasio.

10.- En la descomposición térmica de los hidroxiseleniatos, la separación deshidratación - desoxhidrilación no es tan clara como en el hidroxicromato, y la oxisal formada no es muy estable dando rápidamente una mezcla del óxido divalente y del seleniato alcalino, con pérdida de óxido de selenio. Previamente a la formación del óxido del metal divalente, en el caso de las sales de cobalto, se forma el óxido cobaltoso cobáltico. En todas las sales y a temperaturas elevadas desaparece el seleniato alcalino por sublimación del mismo. Las descomposiciones térmicas han sido seguidas en todos los casos con una cámara de altas temperaturas.

IX. BIBLIOGRAFIA

IX. BIBLIOGRAFIA

- (1) Ch.-Er. Guignet "Fabrication des Couleurs". Veuve Ch. Dunod, Editeur. 103, Paris (1888).
- (2) K. Gröger, Sitzber. Akad. Wien. 112, 263 (1903); 113, 155 (1904).
Z. Anorg. Chem. 49, 196 (1906); 54, 185 (1907);
58, 412 (1908).
- (3) Lamenz Bock, Kolloid Zeitschrift. 20, 145 (1917).
- (4) ANON. "Farben-Ztg". 27, 24-6, 91-2 (1921).
- (5) L. Varino, F. Ziegler, Chem. Ztg. 49, 266 (1925).
- (6) E.W. Pehrson, Bur Mines, Mineral Resources of the U.S. Pt. I, 211 (1931).
- (7) Le Drocq. L. F, "Reports + Memorandum of Aeronautical research" (1938).
- (8) I.V. Riskin, M. Kharik, J. Applied. Chem. 12, 1691 (1939).
- (9) J.W. Mellor, "Comprehensive treatise on Inorganic and theoretical Chemistry", Vol XI, 279 (1931) (London, Logman, Gren and Co).
- (10) Brizzolava, S.W. Rumbel, Ind. Engg. Chem. 29, 656 (1937).
- (11) T.P. Brown, Rev. Current Lit. Paint, Colour, Varnish y Allied Ind. 13, 159 (1940).
- (12) Gordon Inreduse, Paint, Oil, Chem: Rev. 102, n^o 7, 9-10 (1940).
- (13) Erich Kunze, "Farben - Chem" 9, 221 (1938).
- (14) I.V. Riskin, G. Pugacheva, O. Gulyaeva, J. Applied Chem. (USSR) 12, 696 (1939).
- (15) J.H. Van der Meulen, Chem. Weekblad. 38, 125 (1941); 38, 203 (1941).
- (16) Alfred E. Van Wirt, Robert E. Lahor (Imperial Paper and Color Corp) U.S. 2, 340, 716 (1944).
- (17) C.F. Tarr, M. Darrin, "Process of Preparing Zinc Yellow Pigments". U.S. Patent 2, 415, 394 (1947).

- (12) H. G. Coole, L. F. Le Brocq, J. Appl. Chem., 149 (1955).
- (19) M. Nortz, H. Rabaté, Peintures, pigments, vernis. 681 (1951).
- (20) DeWolff, "X - Ray Powder Data File", A. S. T. M.; Philadelphia, 8-204.
- (21) P. P. Cord, P. Courtine, G. Pannetier, Bull. Soc. Chim. Fr. 11, 3746 (1969).
- (22) W. Feitknecht, Fortschr. Chem. Forsch. 2, 670 (1953).
- (23) W. Feitknecht, H. R. Oswald, Helv. Chim. Acta 49, 334 (1965).
- (24) H. R. Oswald, Helv. Chim. Acta 52, 2369 (1969).
- (25) C. B. Alexander, J. Amer. Chem. Soc. 75, 5655 (1953).
- (26) C. B. Hurd, H. A. J. Letteron, Phys. Chem. 36, 604 (1932).
- (27) C. B. Alexander, J. Amer. Chem. Soc. 76, 2094 (1954).
- (28) Mitscherlich, Pogg. Ann. 9, 623 (1827).
- (29) V. Lenher, J. Wechter, J. Amer. Chem. Soc. 47, 1522 (1925).
- (30) "X - Ray Powder Data File" A. S. T. M. Philadelphia 22-853.
- (31) "X - Ray Powder Data File" A. S. T. M. Philadelphia 1-272.
- (32) H. Metzner, Comp. Rend. 127, 52 (1889); Ann. Chim. 15, 127 (1889).
- (33) Mitscherlich, Pogg. Ann. 11, 327 (1827).
- (34) "X-Ray Powder Data File" A. S. T. M., Philadelphia 18-885.
- (35) "X-Ray Powder Data File" A. S. T. M., Philadelphia 20-363.
- (36) "X-Ray Powder Data File" A. S. T. M., Philadelphia 20-1452.
- (37) J. F. Stewart, F. A. Kundell, J. C. Baldwin, Computer Science Center, Univ. of Maryland.
- (38) D. Schwarzenbach, Institut für Kristallographie, E.T.H. Zürich, no publicado.
- (39) G.H. Stout, L. H. Jensen, "X-Ray Structure Determination". Collier-Macmillan, London (1970),
- (40) International Tables for X-Ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham 1962.

- (41) A.J.C. Wilson, *Acta Cryst.* 2, 310 (1948).
- (42) D. Rogers, A. J. C. Wilson, *Acta Cryst.* 6, 439 (1953).
- (43) A. C. Larson, *Acta Cryst.* 23, 664 (1967).
- (44) N. Louër, D. Granjean, D. Weigel, *Acta Cryst. B* 29, 1703 (1973).
- (45) W. Nowacki, J. Silverman, *Acta Cryst.* 10, 787 (1957).
- (46) A. D. Wadsley, *Acta Cryst.* 8, 165 (1955).
- (47) S. Chose, *Acta Cryst.* 17, 1051 (1964).
- (48) Y. Iitaka, H. R. Oswald, S. Locchi, *Acta Cryst.* 15, 559 (1962).
- (49) A. Ferrari, A. Braibanti, A.M. Manotti Lanfredi, *Acta Cryst.* 22, 240 (1967).
- (50) W. Stählin, H. R. Oswald, *Acta Cryst. B* 26, 860 (1970).
- (51) Montgomery E.C. Lingafelter, *Acta Cryst.* 17, 1295 (1964).
- (52) Percy Lörgren, *Acta Cryst. B* 29, 2141 (1973).
- (53) Stephens, Cruickshank, *Acta Cryst. B* 26, 437 (1970).
- (54) C.H. Panagiotopoulos, Brown, *Acta Cryst.* 29 B, 890 (1973).
- (55) Dorothea M. Evans, Lewis Katz, *Acta Cryst. B* 28, 1219 (1972).
- (56) A. Hardy, F. Gaboriaud, *Acta Cryst. B* 28, 2329 (1972).
- (57) P. Graverau, A. Hardy, *Acta Cryst. B* 28, 2333 (1972).
- (58) J. MacGinnety, *Acta Cryst. B* 28, 2845 (1972).
- (59) M. P. Gupta, D.S. Dubey, *Acta Cryst. B* 28, 2677 (1972).
- (60) B. Dickens, W. Brown, *Acta Cryst. B* 28, 3056 (1972).
- (61) J. Krogh - Moe, *Acta Cryst. B* 28, 3089 (1972).
- (62) G. Schwarzenbach, H. Flaschka "Die Komplexometrische titration"
F. Enke - Verlag, Stuttgart (1955).
- (63) P. Vallet, "Thermogravimétrie", Gautier-Villars, Paris (1972)
- (64) I. M. Rumanova, G. F. Wolodina, *Dokl. Akad. Nauk.* 123, 78
(1959).
- (65) M. Tardy, J. M. Brégeault, J. M. Manoti, G. Pannetier, *Bull.
Soc. Chim. Fr.* 5, 1711 (1970).
- (66) Werner H. Baur, *Acta Cryst. B* 28, 1456 (1972).

- (67) Y. Louër, Tesis Doctoral, Universidad de Rennes (1972).
- (68) W. Feitknecht, Z. Krist. 84, 173 (1933).
- (69) F. A. Cotton, G. Wilkinson "Advanced inorganic Chemistry". Interscience Publishers (1974).
- (70) E. Schwarzmann. Habilitationsschrift. Göttingen (1965).
- (71) R. C. Lord, R. E. Merrifield, J. Chem. Phys. 20, 1487 (1956).
- (72) R. E. Rundle, M. Parasol, J. Chem. Phys. 20, 1487 (1956).
- (73) G. C. Pimentel, C. N. Sederholm, J. Chem. Phys. 24, 639 (1956)
- (74) K. Nakamoto, M. Margoshes, R. E. Rundle, J. Am. Chem. Soc. 77, 6480 (1955).
- (75) E. Schwarzmann, Z. anorg. allg. chem. 317, 176 (1962).
- (76) O. Glemser, E. Hartert, Z. anorg. allg. chem. 283, 111 (1956).
- (77) L. J. Bellamy, J. Owen, Spectrochim. Acta 25 A, 329 (1969).
- (78) E. R. Lippincott, R. Schroeder, J. Chem. Phys. 23, 1099 (1955).
- (79) J. W. Ellis, Phys. Rev. 38, 582, 693 (1931).
- (80) E. Hartert, Naturwissenschaften 43, 275 (1956).
- (81) V. von Kessler, G. Rossmy, Z. Elektrochem. Ber. Bunsengesellsch. Phys. Chem. 60, 136 (1960).
- (82) K. Nakamoto "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". John Wiley, New York (1963).
- (83) P.P. Cord, P. Courtine, G. Pannetier, Bull. Soc. Chim. Fr. 3, 811 (1970).
- (84) H. D. Lutz, Spectrochimica Acta, 24 A, 2107 (1968).
- (85) B.E. Zaitsev, B.N. Ivanov-Emin, L.G. Korotaeva, T. Kubota, Russ. J. Inorg. Chem. 14 (7), 963 (1969).
- (86) B.E. Zaitsev, B.N. Ivanov-Emin, L. G. Korotaeva, Hayashi Tezu, Russ. J. Inorg. Chem. 12 (10), 1380 (1967).
- (87) H. R. Oswald, Helv. Chim. Acta 48, 593 (1965).
- (88) H. R. Oswald, W. Feitknecht, Helv. Chim. Acta 47, 272 (1964).
- (89) M. A. Nabor, S. V. Paralkar, Thermochim. Acta. 11, 187 (1975).

- (80) S. Faytavin, H. Chamchiri, L. Cot, C. Avinens, M. Maurin, Rev. Chim. Miner. 9, 323 (1972).
- (81) C. Malard, Comptes Rendus 248, 2761 (1959).
- (82) N.M. Selivanova, A.I. Maier, K.K. Samplavskaya, Russ. J. Inorg. Chem. 7 (5), 552 (1962).
- (83) G. Lachenal. Tesis Doctoral, Universidad Claude Bernard-Lyon (1971).
- (84) A. I Vogel, "A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis", Longmans Edit. (1964).
- (85) F. Bermejo Martínez, "Química Analítica Cuantitativa". (1963).
- (86) H. Armin Pagel, Jackson C. Miers, Ind. eng. chem. anal. Edit. 10, 334 (1938).
- (87) M.A. Hildon, W. J. Fallen., Analyst. 96, 480 (1971).
- (88) H. G. Wiedemann, Chem. Ing. Techn. 36, 1105 (1964).
- (89) I. V. Korneeva, A. V. Novoselova, Russ, J. Inorg. Chem. 4 (10) 1011 (1959).